
マイクロリアクターのための 新しい触媒調製法の開発

課題番号：15360428

平成15年度～平成18年度科学研究費補助金
(基盤研究(B))研究成果報告書

平成19年3月

研究代表者 田 川 智 彦
名古屋大学院工学研究科教授

はしがき

マイクロリアクターは、微小な空間でさまざまな化学変換を行うこれまでにない反応形式として注目されている。小さなサイズの反応器を多数並列に操作することで生産規模に対応する「ナンバリングアップ」を前提に検討されている。したがって、大きな操作規模を目指す「スケールアップ」を前提に組み立てられてきた従来型の反応操作は十全には適用できない。マイクロリアクターのための新しい反応工学の体系が望まれている所以である。

マイクロ触媒反応器についても同様である。従来の触媒は、独立した担体粒子に活性成分を担持した触媒ペレットを反応器に充填して用いられてきた。しかし、微小流路への触媒粒子の充填は、甚大な圧力損失をもたらす恐れがあり、流路器壁へ直接触媒成分を担持する必要がある。また、反応器が小さいため、時間因子が極めて小さくなるので、触媒自身の活性もきわめて高いことが要求される。拡散の影響が小さく層流が形成されやすい特性を生かす工夫も求められる。

本研究は、将来の本格的なマイクロリアクターの展開に備え、マイクロ触媒反応器のための新しい触媒調製法の開発を目指したものであり、平成15年度から平成18年度の4年間にわたり、「科学研究費補助金基盤研究(B)」の補助を受けて実施された。本研究の成果が、マイクロ触媒反応器の展開に必要な触媒調製工学の創製の端緒となれば幸いである。

研 究 組 織

研究代表者： 田川智彦 (名古屋大学大学院工学研究科教授)

研究分担者： 山田博史 (名古屋大学大学院工学研究科助手)

交 付 決 定 額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
平成15年度	4,500,000	0	4,500,000
平成16年度	4,300,000	0	4,300,000
平成17年度	3,000,000	0	3,000,000
平成18年度	1,800,000	0	1,800,000
総 計	13,600,000	0	13,600,000

研 究 発 表

(1) 学会誌等

S. Goto, T. Tagawa, S. Assabumrungrat, P. Praserttham
Simulation of Membrane Microreactor for Fuel Cell
with Methane Feed、
Catalyst Today、82,223-232 (2003)

T. Tagawa, H. Shimizu, H. Yamada,
Effect of Silica Layer on the Catalytic Activity of Platinum on
the Silicon Chip for the Microchannel Reactor,
Materials Forum, 29,205-209(2005)

田川智彦、
液2相系マイクロリアクター、
ケミカルエンジニアリング、50,203-208 (2005)

T. Tagawa, S. Aljbou, M. Matouq, and H. Yamada,
Micro Channel Reactor with Guide Line Structure for Organic-Aqueous Binary System、
Chemical Engineering Science, 印刷中

(2) 口頭発表

T. Tagawa, A. Kanemoto, H. Watanabe, H. Yamada
Preparation of Platinum Catalyst in the Silicon Microchannel Reactor.,
Regional Symposium on Chemical Engineering, (2004)

T. Tagawa, H. Shimizu, H. Yamada,
Effect of Silica Layer on the Catalytic Activity of Platinum on
the Silicon Chip for the Microchannel Reactor,
3rd Int. Conf. on Adv. Materials Processing, (2004)

H. Yamada, H. Shimizu, A. Kanemoto, T. Tagawa, Y. Miyata,
Effect of Supports on Micro Catalytic Reactor,
Intern. Symp. on Ecotopia Science,(2005)

T. Tagawa, A. Kanemoto, H. Watanabe, H. Yamada
Effect of Surface Treatment on the Catalytic Activity of
Platinum on the Silicon Chip for the Microchannel Reactor
Int. Chem. Congr. of Pacific Basin Soc.(2005)

T. Tagawa, A. Hirano, H. Yamada, S. Goto
Reaction of Benzoyl Chloride in Organic-aqueous Binary
System with Micro Channel Reactor
4th Intern. Symp. on Catalysis in Multiphase Reactors(2005)

T. Tagawa, S. Aljbou, M. Matouq, and H. Yamada,
Micro Channel Reactor with Guide Line Structure for Organic- Aqueous Binary
System、19th Int. Symp. on Chem. React.Eng. (2006)

(3) 出版物

田川智彦(代表編者)

化学工学の進歩 40 「進化する反応工学」、槇書店、2006年10月

山田博史、田川智彦、

自然に学ぶ材料プロセッシング、4.5 「自然に学ぶ低エネルギープロセス」
三共出版、2007年3月

目 次

はしがき	1
1. マイクロ触媒反応器の作製と担持白金触媒の調製	5
2. シリコンマイクロチャンネル内への 白金触媒調製のためのウェハー前処理	37
3. シリコン基板を用いたマイクロ触媒反応器の作製と触媒調製	109
4. 液二相系マイクロリアクター	177
5. おわりに	197

1. マイクロ触媒反応器の作製と 担持白金触媒の調製

1－1 緒言

1－2 マイクロリアクター

1－3 マイクロ触媒反応器の作製

1－4 触媒調製法の検討

1－5 実験

1－6 触媒活性の評価

1－7 結言

参考文献

1-1. 緒言

マイクロリアクターは、化学反応を行うために使用される3次元構造体であり、固体基板上にマイクロテクノロジーのプロセスによって作成されるものである。通常 $500\mu\text{m}$ より小さい直径の流路の中で反応を行う。その構成要素としては、送液部、熱交換部、混合部などがあり、半導体集積回路のように基板上にこれらの要素が集積されている。近年のシリコン基板等の微細加工技術が進歩したことにより、マイクロリアクターの製造が可能となり、その研究・開発が進んできている。マイクロリアクターの概要図を以下に示す。

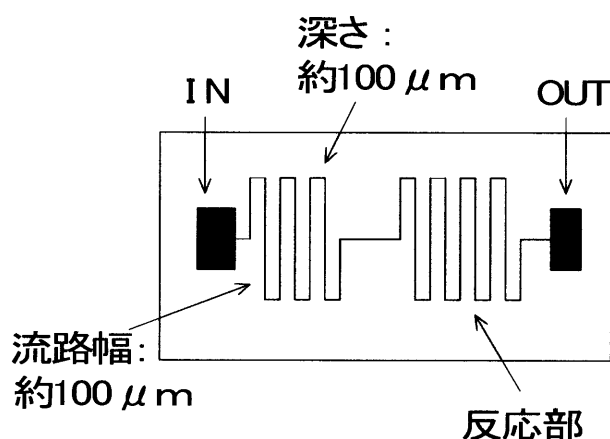


Fig.1 マイクロリアクターの概要図

マイクロリアクターの特徴としては、

① 単位体積あたりの表面積が大きい

マイクロリアクターでは、単位体積あたりの表面積を大きくすることができるため不均一反応が効率よく行うことができる。

② レイノルズ数が小さいため層流が達成しやすい

マイクロスケールの流路ではレイノルズ数が小さくなり、層流が容易に達成しやすいため相分離が簡単になり、二相系の反応や生成物の分離精製が可能になると期待される。

③ 温度制御が精密に効率よく行える

装置全体が小さいために熱交換の効率が極めて高い。これにより、精密な温度制御を必要とする反応や、急激な加熱または冷却を必要とする反応が容易に行える可能性がある。また、精密な温度制御により副反応を抑えることができるため、目的化合物の収率向上もはかれる。

④ 反応量が小さい

有害な化合物あるいは毒物の製造を行う場合に有効である。ごく少量の毒物を製造後に、全装置を焼却処分することもできる。

といったものが挙げられる。①の特徴にもあるように、マイクロリアクターを触媒反応に利用できれば、リアクター当りの触媒の比表面積が増大し、反応速度が増大することが予想される。これらの特徴からもマイクロリアクターは、単に化学反応装置を小さくしたものというだけでなく、化学反応そのものに本質的な影響を与える可能性をもつ新しい形態であるといえる。

本章では、触媒反応器及び触媒を利用した反応分離反応器のためのマイクロリアクターの設計、作成、評価を行うことを念頭にシリコンマイクロチャンネルの作製とチャンネルへの触媒担持方法について検討した。

1-2 マイクロリアクター

1-2. 1 マイクロリアクター研究の現状¹⁾

現在、マイクロリアクターは極めて多方面への応用が検討されている。マイクロサイズのセンサー、アクチュエーター、制御回路などを集積化したシステムを MEMS (Micro Electromechanical System) と呼ぶ。MEMS の化学・バイオへの応用として、1 枚のチップの上で化学・バイオ分析を行う場合には、 μ -TAS または Lab on a chip、Micro Chemical Lab と呼ばれている。1997 年にドイツでマイクロリアクターに関する第 1 回の国際会議が開催され、1998 年には第 2 回 (アメリカ)、1999 年には第 3 回 (ドイツ) の会議が開かれており、ドイツ、アメリカにおける取り組みが先行している。我が国におけるマイクロリアクターの研究体制は欧米に比べ遅れをとっており、産・官・学の共同作業による研究開発の推進が望まれている。米国における MEMS 関連の研究開発は、国防省の Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA) などが支援を行っている。メタノールなどの液体燃料の改質ユニットを組み込んだマイクロ固体高分子型燃料電池 (PEM) の開発が緊急課題とされ、Battle 研究所、MIT、Case Western Reserve 大などが研究を進めている。欧州では、1995 年頃からマイクロリアクターを用いた化学合成関連のプロジェクトが進められている。現在は、化学合成及び触媒探索を目的としたプロジェクト「Key Elements for Application of Microreactors in Multiphasic Catalytic Chemistries」が進行中である。また米国と同様にマイクロ PEM システムの開発を目的としたプロジェクト「Micro Reactor Technology for Hydrogen and Electricity」も進められている。日本でも、経済産業省及び農林水産省のプロジェクトが開始される予定である。

1-2. 2 マイクロリアクターの適用研究

①. 有機化合物のフッ素化反応¹⁾

Chambers と Spink はマイクロリアクターを用いた有機化合物のフッ素化反応を報告している。通常の反応では発熱が激しく、制御の困難な F_2 ガスを用いたフッ素化がマイクロリアクターを用いると安全にしかも効率よく行えることを示した。

ニッケルまたは銅の基板上で、幅及び深さ約 $500\ \mu\text{m}$ の溝 (マイクロチャンネル) の一方端から基質となる有機化合物の溶液をシリンジポンプで流し、チャンネルの途中から F_2/N_2 ガスをマスフローコントローラーを用いて注入することにより反応を行っている。チャンネル中では cylindrical flow となることにより、気液の混合が円滑になり、反応も効率よく起こる。また有機化合物のフッ素化の際に発生する多量の

熱を基板の中に冷却用の流路を作り冷媒を流すことによって効率的に奪うことができる。

フッ素ガスを用いたフッ素化は直接的な方法であるが、大きな発熱を伴い、反応制御が困難で危険であることから、実用的には用いることが難しいが、マイクロリアクターを用いることにより安全にかつ効率的に直接フッ素化が可能となった。

②. 有機金属反応への応用¹⁾

Merck 社（独）では、ある程度多量の生成物を合成するためにカルボニル化合物と有機金属試薬との反応にマイクロリアクターを適用する実験を行った。この反応は発熱液相反応であり、主反応が約 10 秒で終了し、反応は温度に敏感である。また副生成物が生成したり、反応がさらに進みすぎるため、従来の方法ではこれらの制御が難しい。

そこで、彼らはまず、実験室で最適反応条件を検討した。その結果、攪拌下、-40℃、30 分で一方の試薬を他方の試薬に滴下する方法で目的物を 88%の収率で得た。ここで得られた結果を 6.3m³の反応釜に適用すると 72%だった。この場合、外部からの冷却能力は-20℃だったのが主な収率低下の原因と考えられた。同じ反応をマイクロリアクター（銀製、2x16 チャンネル、40mm(幅)x220mm(高さ)、恒温槽で温度制御）を用いて行くと、-20℃でも 95%の収率であった。（試薬比は 1.5mol/mol、流速 2L/h の連続フローシステムを使用）このようにマイクロリアクターは従来法では実現しにくい正確な温度制御と、試薬と原料とのすばやい混合、反応時間の正確な設定、制御が行えるため、有機金属化合物の反応のように発熱的に進行する反応をより効率的に行うことができる。

③. 電解合成用マイクロリアクター¹⁾

電解合成反応へのマイクロリアクターの適用により、[1]反応の制御が容易、[2]電極—溶液の界面で反応が起こる といった特徴が考えられる。

ドイツの IMM-Mainz では有機電解用のマイクロリアクターを製作している。エッチングとレーザー技術を用いて、複数の並列流路とプレート状の電極をもつリアクターを製作し、メタノール中で 4-methoxytoluene の酸化を行ったところ、4-methoxybenzaldehyde がほぼ定量的な変換率、選択率 98%で得られたと報告されている。

④. 触媒的合成反応^{1) 2)}

不均一系触媒反応用のマイクロリアクターの開発においては、マイクロ構造の壁に十分な量の触媒活性材料をいかに担持するかが大きな課題となる。

一価の酸化銅（Cu₂O）はプロピレンからのアクロレイン生産のための工業プロセスにおける酸素酸化反応の触媒として用いられているが、この酸化反応がマイクロリアクターを用いて検討されている。ここでは銅製マイクロ構造の熱交換器のチャンネル表面を酸素で酸化したものをそのままマイクロリアクターとして利用している。この酸化処理によって、金属 Cu のほとんどがプロピレンをアクロレインに部分酸化するために必要な一価の酸化銅（Cu₂O）に置換された。

マイクロリアクター中における不均一系触媒による部分的酸化反応の例として、銀触媒を用いた第一アルコールをアルデヒドへ変換する反応も報告されている。チャンネルシステムが一貫していればいるほど、また熱伝達が急速で効果的であればあるほど、収率が高くなることが観察されている。

白金触媒によるアンモニアの一酸化窒素への酸化反応も報告されている。このマイクロリアクターは $15 \times 25 \text{ mm}^2$ のシリコンシリコン基板であり、この中にガス流を通すための $0.55 \times 1.3 \text{ mm}^2$ の断面をもつ T 形チャンネルがエッチングされている。T 形チャンネルにおいて反応物質の混合と酸化の両方を可能にする。チャンネルには SiN-Al プレートでキャップされ、その内側の SiN 部位には触媒としてはたらく白金の薄層が沈着されている。マイクロリアクターを使用することにより、発火相がないこと、反応の起こる場所が極めて局在化していること、チャンネル壁及びシリコンシリコン基板全体は室温のままであることなどが明らかになった。

また九大の草壁、諸岡³⁾らはマイクロリアクターを作製し、ベンゼンの水素化反応を行った。シリコン基板を酸化して表面に SiO_2 の層を形成し、フォトリソグラフィーによりシリコン基板上に SiO_2 のマスクパターンを形成してウェットエッチングによって流路を作製した。流路を加熱部と反応部に分け、反応部にはスパッタリングによって $500 \mu\text{m}$ の Pt 層を形成し、これを触媒として用いている。自己加熱用のヒーターを基板の裏側に設置し、ガス供給口であるステンレス管を基板に接続して基板の上下をガラス板で陽極接合してリアクターを作製している。反応を行った結果、マイクロリアクターの出口ではベンゼンとシクロヘキサンが検出され、シクロヘキセンは検出されなかった。反応温度 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ における、滞留時間に対するベンゼンの未反応率の変化が示されている³⁾。

Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) の Robert S. Wegeng、Larry R. Pederson⁴⁾らは、燃料電池用のコンパクト型の水素供給装置としてマイクロチャンネルを利用した、熱交換器、反応器及び分離器を開発している。これまでに 4 つの水蒸気改質装置及び 24 以上の熱交換器を配備したマイクロチャンネルを利用した水蒸気改質装置システムを用いて実験を行い、高いエネルギー効率を得ている。

また PNNL の Jamelyn D. Holladay、Evan O. Jones⁵⁾らは、メタノールを用いた燃料改質装置システムを設計し、作製している。燃料としてメタノールを用いると 9% の高効率で 200 mW_t の水素が生成した。このシステムでは、反応したメタノール量 1 mol に対し、 3 mol の水素が生成するといった理想的な反応率を達成したと報告されている。

1-2. 3 マイクロリアクターの製作技術

加工技術¹⁾

化学反応・合成用途へのマイクロリアクターの応用に関しては耐熱、耐圧性が要求される。以下にリアクター製作に用いられる加工技術を示す。

①. LIGA 技術

光源にシンクロトロン放射光（使用波長 $0.2 \sim 0.6 \text{ nm}$ ）を用い、Polymethyl- Methacrylate (PMMA) をレジストに用いる。レジスト膜厚は 1 mm 程度まで厚くすることができ、アスペクト比の高い微細な加工が可能である。露光・現像後作成したパターンに電解メッキを施し、金属製の鋳型を作り、モールドでプラスチック、金属、セラミックの構造体を製作する。

②. Deep RIE によるシリコンの高アスペクト比加工

Reactive Ion Etching (RIE) を発展させ、シリコンの高アスペクト比加工が研究されている。RIE 自体は等方性のエッチングであるが、 BCl_3 等の塩素ガスを断続的に深さ方向にバイアスを掛けて流すことにより、表面に被覆した不純物を効率的に除去して深さ方向のエッチングを促進させる。元々は、IC プロセスのトレンチ形成を目的に始められたが、色々な分野への応用が検討されている。

③. レーザー加工

エキシマレーザーによるレーザーアブレーションによる加工は、レーザーのエネルギーを上げれば金属やガラスの加工にも利用することができる。またポリカーボネイトやポリイミドなどのプラスチックの加工にも適している。ガラス、金属加工には 193nm の ArF、プラスチックの加工には 248nm の KrF を用いることが多い。炭酸ガスレーザーや YAG レーザーによる熔融蒸発加工に比べ、分子の結合を切る作用を主に使っているので加工端部の盛り上がりが少ない、きれいな加工ができることが特徴である。

その他にも Hot Emboss 加工、イオンビーム加工といった加工技術がある。

接合技術¹⁾

マイクロリアクターを構成する部品を組み立てる手法の一つとして接合技術がある。マイクロリアクターの場合、その母材はシリコン、ガラス、セラミック、金属、プラスチックなどからなり、それぞれに応じたマイクロマシニングにより加工された微小構造体を有する部品から構成される。したがって、これらの部品の組み立てに際しては、高温加熱による材料の変質や変形による微小構造体の破壊を伴わない、精密な接合方法が望まれる。以下に微小構造体の組み立てに適した接合方法について示す。

①. シリコン直接接合

シリコン直接接合ではシリコンシリコン基板を洗浄して表面の活性化処理を行うことにより、シリコン基板表面に OH 基を形成し、このシリコン基板表面同士を接触させることにより OH 基同士が水素結合を起こしてシリコン基板は室温で密着する。密着したシリコン基板を 1370K 前後で熱処理することにより、脱水縮合反応を経て最終的にシリコン同士の結合に至る。

この接合の特徴には、(a)シリコン同士の直接接合が可能、(b)シリコン基板の密着に加圧が不要、(c)大気中でのプロセスである、といったものが挙げられる。これにより、シリコンが母材であるため、ドライまたはウェットプロセスにより微細加工を施すことが可能であり、直接接合により複雑な微細構造体を得ることができる。

②. 陽極接合

陽極接合はシリコンと熱膨張係数の低いパイレックスガラスを用いて行う。シリコンとガラスを重ね合わせて 670K 前後に加熱した状態で、ガラス側に数百 V の負電圧を印加すると、ガラス内のアルカリイオンが電界によって移動するため界面近傍に空間電荷層が形成され、ガラスとシリコンの間に静電引力が生じる。この静電引力によってガラスとシリコンが引き寄せられることによりギャップが小さくなる。する

と静電容量が大きくなり、充電電流が流れると共に空間電荷層が広がり、電圧も増加して静電引力はさらに強くなる。最終的にはガラスとシリコンは密着し、印加電圧はすべて空間電荷層にかかり静電引力は最大となる。そして空間電荷層の拡大は止まり、電流は流れなくなる。接合界面では空間電荷層の酸素イオンの一部が強電界によって移動し、界面でシリコンとガラスの酸素が共有結合していると考えられている。

この接合の特徴には、(a)ガラスとシリコンの直接接合が可能、(b)ガラスとシリコンの密着に加圧が不要、(c)大気中のプロセスである、といったものが挙げられる。これにより、母材のシリコン側に微細加工を施すことが可能であり、またガラス側からの内部観察が容易な構造を得ることができる。

・ 引用文献

- 1) JCH 活動報告書「マイクロリアクターロードマップ」(2000)
- 2) 化学工学 **66**、53－77 (2002)
- 3) 化学工学会 66 年会予稿、1207 (2001、広島)
- 4) R.S.Wegeng et al./Fuel Cells Bulletin **28**、8－13 (2002)
- 5) J.D.Holladay et al./Journal of Power Sources 4630、1－7 (2002)

1－3 マイクロ触媒反応器の作製

1－3．1 マイクロチャンネルの作製

マイクロ触媒反応器の作製にあたり、まずはマイクロチャンネル（流路構造）の作製に取り組み、検討を行った。反応器の作製には一般に半導体産業で用いられるフォトリソグラフィーの手法を用いた。

1) フォトリソグラフィーの手法について

フォトリソグラフィーの基礎について以下に示す。

- ① シリコンの基板を酸化する。
- ② その上に光硬化性樹脂であるフォトレジストを塗布する。
- ③ 作成したいマイクロチャンネルが描かれたマスクでマスキングを行い、電子ビームを照射して露光を行う。
- ④ 現像を行い、光のあたった部分には樹脂が形成される。
- ⑤ エッチングを行い、流路上の酸化膜を取り除く。
- ⑥ 再び酸化処理を行う。

目的のマイクロ触媒反応器の作製では、形成したマイクロチャンネル壁に触媒成分を担持させ、触媒反応器としてのマイクロリアクターを作製する。

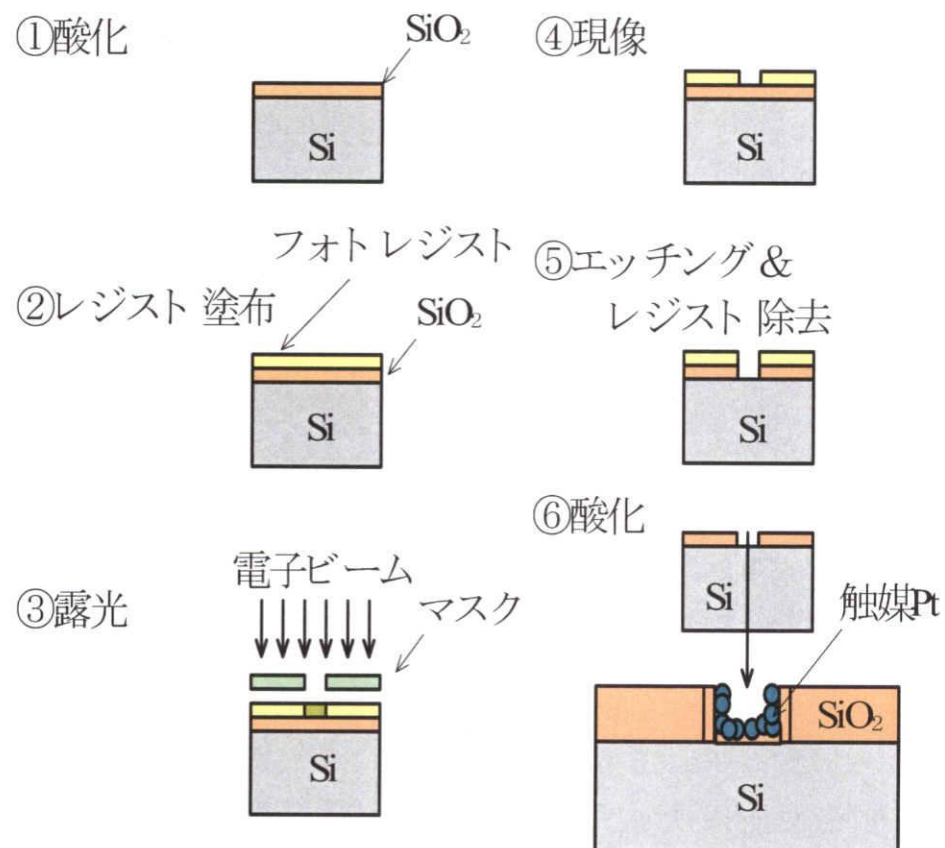


Fig.2 フォトリソグラフィーの基礎

2) マイクロチャンネルのパターン作製とフォトリソグラフィーの実施

マイクロ触媒反応器の作製にフォトリソグラフィーの手法を用いるにあたり、マイクロチャンネルのパターンを決定するためのマスクの作製が必要であった。そこでまずパソコンソフトを用いて、自作でマスクを作製することにした。当初、作製したマスクを透明シートにレーザーとインクジェットの両方のプリンタを用いて印刷し、顕微鏡でその精度を見て実際にマスクとして用いることができるか検討した。

流路間の間隔を小さくするに従い、線が重なる箇所が見られた。レーザープリンタを用いた場合では、インクジェットプリンタを用いた場合よりも明瞭な線が得られたが、トナーの散乱が見られ、線上で所々かすれた箇所が見られた。またインクジェットプリンタを用いた場合には、球状のドットによって明瞭な線が得られたが、インクの液滴の大きさによって隣り合う線同士が重なってしまった。また透明シートの材質上、シート表面の粗さからインクの液滴が上手くシート上にのらなかったことも考えられ、レーザープリンタを用いてマスクを作製し、フォトリソグラフィーを行うことにした。

実際に作製したマスクを用いてフォトリソグラフィーを行った結果、マスクのトナーの粒子サイズを反映し、レジストが上手くのらない箇所が見られた。そのため流路幅が均一でない箇所が見られた。そのことからマスクの精度を上げるため、新しく異なった方法でマスクを作製することを検討し、チャンネルパターンについても改良することにした。

そこで Fig.3 の様なチャンネルパターンをパソコンソフトで作製し、A3 サイズの普通用紙に拡大印刷した。それを壁に固定し、照明を用いて明るさを調節しながら一眼レフカメラで撮影した。そして現像したフィルム上に描写されたチャンネルパターンをマスクとして用いることを考えた。

顕微鏡で観察したところ、透明シートに印刷して作製したマスクに比べ、各々の線の太さが均一で、明瞭な線が得られた。(流路幅：約 $300\mu\text{m}$) そこでフィルムを切り取り、ガラス板に接着剤を用いて貼り付けた。これを用いてクリーンルームにてフォトリソグラフィーを行った。

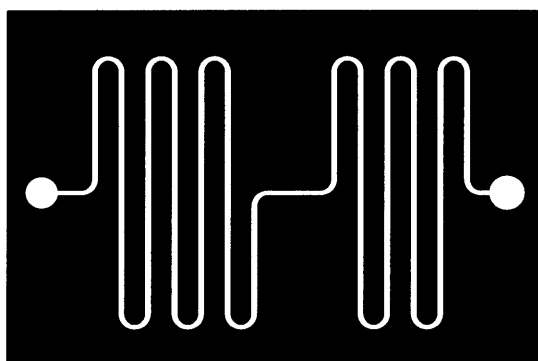


Fig.3 作製したマスク

その結果以前に比べて、レジストをマスクのチャンネルパターンを反映するようにシリコン基板上にのせることができた。以下に実施したフォトリソグラフィー操作の詳細について列記する。

- ・シリコン基板をアセトン中で超音波洗浄



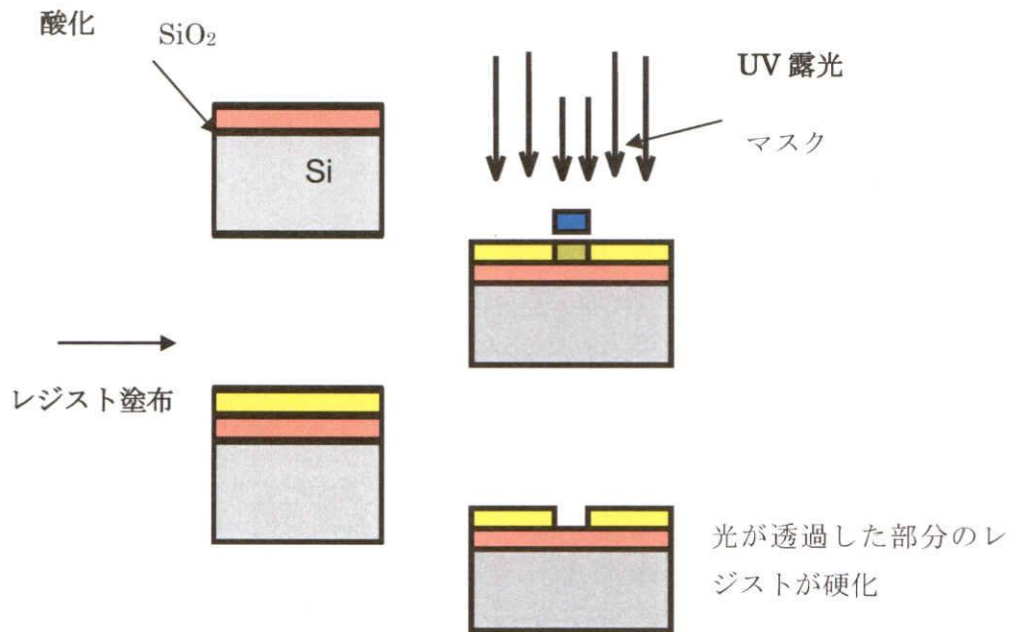


Fig.4 概要図

その後、以上の様にしてレジストをのせたシリコン基板を研究室に持ち帰り、ウェットエッチングを用いてマイクロチャンネルを作製した。次にエッチング方法について列記する。

3) ウェットエッチング（マイクロチャンネルの作製）

パターンを転写したシリコン基板を研究室に持ち帰り、HF-NH₄F 混合水溶液及び KOH 水溶液を用いてエッチングを行い、流路を作製した。マイクロチャンネル上に露出する SiO₂ のエッチングには、HF に緩衝剤として NH₄F を加えた HF-NH₄F 混合水溶液によるウェットエッチングを 10 分を行い、剥離液を用いてレジストを剥離した。アセトン洗浄後 KOH 水溶液で Si のエッチングを行い、マイクロチャンネルを作製した。エッチング後のシリコン基板の様子を Fig. に示す。

・ エッチング方法

HF-NH₄F 混合水溶液（質量基準で HF : NH₄F : H₂O = 0.07 : 0.34 : 0.59）エッチング 10 min
 → レジスト剥離 → アセトン洗浄 → KOH 水溶液（30wt%）エッチング

KOH 水溶液によるエッチング時間及び温度を調節することで流路深さを調節した。

流路深さの測定には佐藤研究室のマイクロメーターを利用して作製された装置をお借りした。その後その仕組みに習い、自作でマイクロメーターを利用して同様の方法で測定を行うことにした。

これまでにウェットエッチングを行い作製した流路の深さを測定したところ最も深いもので約 $50\mu\text{m}$ であった。流路幅は約 $300\mu\text{m}$ である。 $100\mu\text{m}$ の深さを目指すため、KOH 水溶液によるエッチング時間及び温度を調節してきたが、 $50\mu\text{m}$ 以上の深さを得るにはこの方法では限界があると考えられた。その原因として流路部分以外のシリコン基板表面に存在する SiO_2 が、時間経過と共に Si と同様にエッチングされてしまうためと考えられ、流路の深さの増加については、 Si のみを選択的にエッチングできる TMAH（テトラメチルアンモニウム＝ヒドロキシド）溶液を用いることを検討した。

以下の様にエッチング方法を変更した。

・ エッチング方法

HF- NH_4F 混合水溶液（質量基準で HF : NH_4F : H_2O = 0.07 : 0.34 : 0.59）エッチング 10 min
 → レジスト剥離 → アセトン洗浄 → TMAH 溶液（25%）エッチング
 ここまでのシリコン基板への操作をまとめた概要図を Fig.5 に示す。

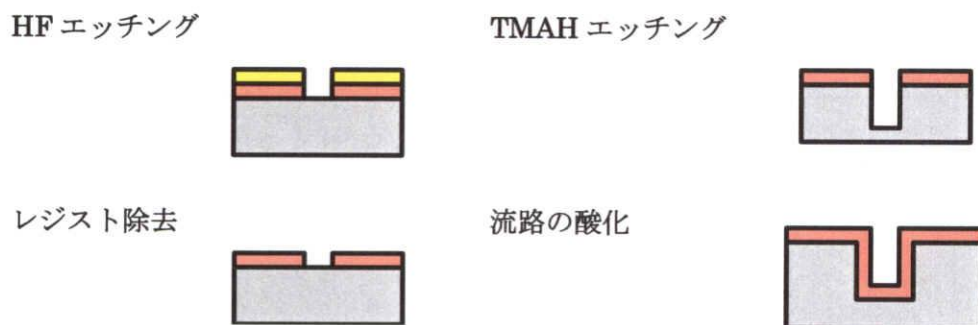


Fig.5 概要図

4) リアクターカバーのためシリコン基板とガラス板の接合について

リアクターカバーとしてシリコン基板とガラス板との接合について検討を行った。まず接合方法として、セラミック系の接着剤（アロンセラミック 東亜合成）を用いた接合、ガラスの融解によるシリコン基板との接合（ガラスの融点付近まで温度を上げた炉の中に、シリコン基板とガラス板を重ねて入れ、その上から加重する方法）について検討した。しかし、ガラスとシリコン基板を接合することができなかったため、電圧をかけて接合を行う陽極接合という方法について検討してきた。陽極接合の構成を Fig.6 に示す。

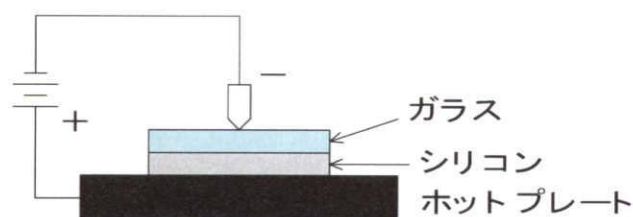


Fig.6 陽極接合の構成図

陽極接合の構成としては、ホットプレートの上にシリコン基板を置き、その上にパイレックスガラスを載せる。陰電極は上部のパイレックスガラスの上面にあてる。その際の印加電圧が 200～1000V、加熱温度が 180～500℃とされ、シリコン基板とパイレックスガラスの表面原子が共有結合をつくることで両方が接合されるといった方式である。詳細については、加熱状態ではガラスは導電性を持つ固体電解質とみなすことができるため、正電荷を持つナトリウムイオンは陰極に集まっていく。するとシリコンとの界面付近に空間電荷の領域ができるため、電圧降下のほとんどがこの空間電荷層にかかる。ガラスとシリコンの界面には強い電界が加わり、両者は静電力により引き合って接触する。そして表面原子が共有結合をつくることで両方が接合するとされる。

まず予備実験としてシリコン基板の小片とパイレックスガラスの小片を用いて、接合できるか検討した。その際、加熱温度と印加電圧を変化させて検討し、加熱温度 215℃及び 250℃で 1000V の電圧をかけた場合においてシリコン基板の小片とパイレックスガラスの接合が確認できた。そこで次に、ウェットエッチングし、実際に流路を作製したシリコン基板を用いてパイレックスガラスと接合できるか検討した。パイレックスガラスには原料ガス供給口となる貫通孔があけてあり、シリコン基板側のガス供給口部分と位置が合うようにして両方を重ね、接合できるようにした。

接合領域が以前と比較して大きくなったため、今までの条件（加熱温度 215℃～250℃、電圧を印加する陰電極の本数 1 本）では両方を接合することはできなかった。そこで、ヒーターを改良し、加熱温度を 380℃まで設定できるようにした。また印加する際に用いる陰電極の本数を 1 本から 3 本に増やすことで、一度に印加できる領域を拡大した。結果として、350℃で 1000V の電圧をかけた場合においてシリコン基板とパイレックスガラスの接合が確認できた。接合後の様子を Fig.7 に示す。



Fig.7 陽極接合後の様子

5) 反応系の整備と触媒担持法の検討について

シリコン基板とパイレックスガラスを接合したものに、原料ガスの供給口としてステンレス管（内径 250 μm ）をセラミック系の接着剤（アロンセラミック 東亜合成）を用いて接着した。その様子を Fig. に示す。シリコン基板とパイレックスガラスとの気密性に関しては、内圧を加えて確認した。

また反応系の整備については C_3H_8 の脱水素を行うため、原料ガスである C_3H_8 、キャリアーガスとして用いる N_2 の供給ラインを整備し、流量の制御についてはマイクロバルブを用いた。生成物分析に FID ガ

スクロマトグラフを用いることにした。

また作製した流路への触媒成分の担持法について検討している。当初、担持方法としては、ミスト法を用いた担持方法（①流路に直接ミストを流す方法、②シリコン基板の流路以外の部分をマスクしてミストを吹き付ける方法）あるいは含浸法を用いることを検討した。含浸法については、触媒成分である Pt を含む $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液をシリンジポンプ及びマイクロシリンジを用いて流路部分に注入し、乾燥させることで Pt の担持を行うことを考えた。

触媒担持法の検討について

触媒担持法の検討①

流路内に触媒成分である Pt を担持する方法として、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液をリアクターに接着したステンレス管からシリンジを用いて流路部分に注入し、乾燥させることで Pt の担持を行うことを検討した。ステンレス管とシリンジは、シリコンチューブを用いてつなぐことで、気密性を保った。ここでは、シリンジからゆっくりと液を送ってやることで、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液で流路内（体積： $6.12 \mu\text{l}$ ）を全て満たした状態にし、乾燥機内で水分を飛ばし、触媒成分を流路内に担持させることを試みた。（見込み担持量： $7.34 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{Pt}$ ）

実際にガスを流通させてみたところ、乾燥させた溶液が流路内で塊となり、流路を塞いでしまったと考えられ、ガスを流通させることができなかった。触媒水溶液の濃度の調整及び乾燥方法の検討を行ったが、最終的にこの方法では実際にガスを流通させることができなかった。

触媒担持法の検討②

別の担持方法として、アスピレーターを用いて $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を吸引し、ホットプレートを用いて加熱されたリアクター流路内を通過させることで Pt を担持させることを試みた。ここでは、まず片側だけステンレス管を接着したリアクターを用意し、ステンレス管とアスピレーターのラインをつなぐ。もう一方の貫通孔に $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を滴下し、吸引された液が、加熱された流路内を通過する際に水分が蒸発し、Pt が流路内に担持されることを目指した。

触媒担持法の検討③

担持方法としては、シリコン基板上にカバーとしてのガラスを接合する前に、作製した流路部分にマイクロシリンジを用いてゆっくりと $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 $6 \mu\text{l}$ （リアクター内容積：約 $6.12 \mu\text{l}$ ）を送りこんだ。その後 60°C に設定した乾燥機で液を乾燥させた。

触媒担持法の検討④

またミスト法を用いた担持についても試みた。作製したリアクターをミスト法の装置に接続する。超音波発振子により発生する $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液のミストを、加熱したリアクター流路内を通過させることで Pt を担持させることを試みた。しかし、ミストを吸引して流路内を通過させることができなかった。その理由としては、リアクター内の圧損が大きいことに加え、ミスト法装置を構成する各ラインの長さが大きいため吸引力が弱く、ミストの吸引が上手くいかなかったと考えられる。

以上の様な検討を行い、最終的には触媒担持方法として、**触媒担持法の検討③**：シリコン基板上にカバーとしてのガラスを接合する前に、作製した流路部分にマイクロシリンジを用いてゆっくりと $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を送り込み、その後乾燥機で液を乾燥させることで触媒成分を担持するという方法を用いることにした。触媒担持方法の概略図を Fig.8 に示す。

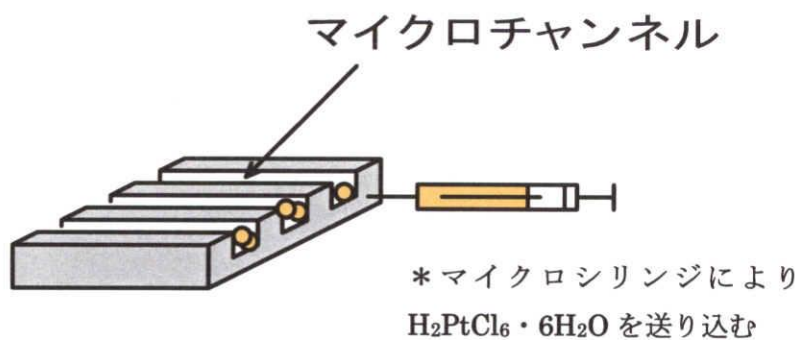
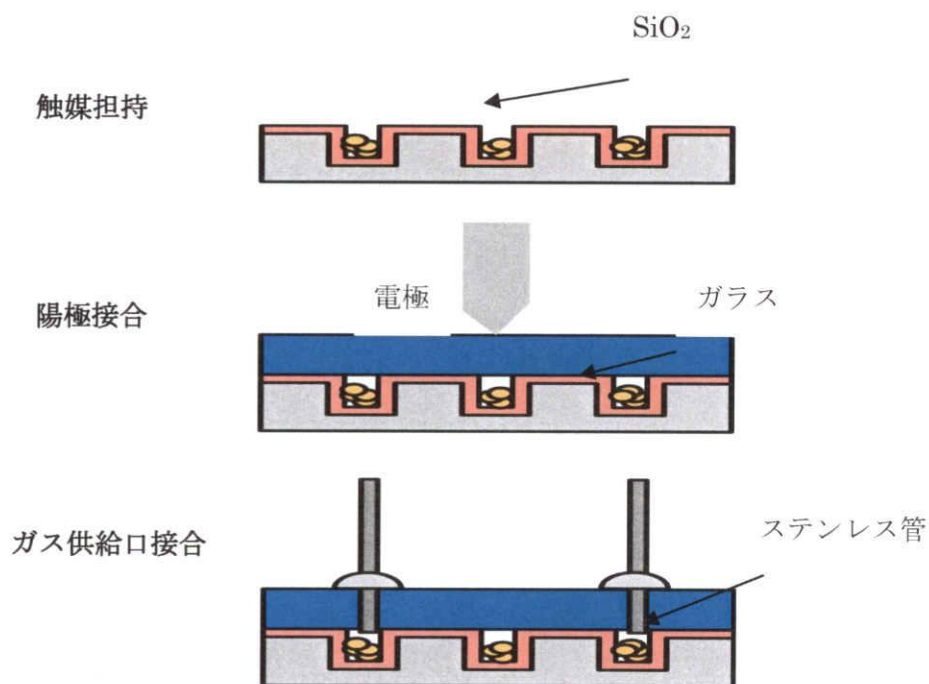


Fig.8 マイクロチャンネルへの触媒担持方法の概略図

その後、カバーとしてのパイレックスガラスを接合し、原料ガスの供給口としてステンレス管（内径 250 μm ）を接着してマイクロ触媒反応器を作製した。ここまでの操作の概要図を Fig.9 に示す。また作製したマイクロ触媒反応器の写真を Fig.10 に示す。



- ①チャンネル内に Pt を担持
- ②基板にパイレックスガラスを陽極接合する。
- ③ガス供給口としてステンレス管をセラミック系の接着剤を用いて接合する。

Fig.9 マイクロ触媒反応器の作製フロー

以上の様にしてマイクロ触媒反応器を作製し、反応試験を試みた。それについては次節の触媒調製法の検討で述べる。

1-4 触媒調製法の検討

1-4.1 実験

本研究では、作製したシリコン基板上のチャンネル部分に、いかに高性能な触媒を調製するかが主眼の一つである。そこでマイクロ触媒反応器の作製と平行し、触媒調製の検討を行ってきた。そこで、まず通常のシリカゲルに Pt を担持した触媒を調製し、その触媒活性を調べることにした。

1) シリカゲル担持触媒の調製

SiO₂ (WAKOGEL C-100) 6g に純水 10cm³を加え、スラリー状とし、ヘキサクロロ白金酸六水和物水溶液 (H₂PtCl₆・6H₂O) (0.012mol-Pt/l) 127cm³を攪拌しながら加えた。その後ロータリーエバポレーターで水分をとばし、110℃に設定した乾燥器で 24 時間乾燥させた。そして水素流通による還元を 300℃で 2 時間行った。(担持率 5wt%)

調製した触媒とシリカゲル (WAKOGEL C-100) は BET 測定装置 TriStar3000 を用いて BET 表面積を測定した。BET 測定方法とその結果を Table 1 に示す。

・ BET 測定方法

サンプルを入れるセルの重量をあらかじめ測っておき、その中に調製した触媒を入れ、200℃で 30 分間窒素を流通させることによって脱ガスを行う。その後サンプル及びセルの合計重量を測定し、そこからセルの重量を引くことによってサンプルの重量を求める。次にウィンドウズを起動し、測定ファイルを作成する。セルを測定ポートに取り付け、液体窒素を入れたデュワービンエレベーターにセットしてサンプルの測定を開始する。測定結果はファイルに保存され、プリンターにより出力される。

Table 1 BET 測定結果

	表面積[m ² /g]
調製した触媒 Pt/ SiO ₂	397.6
SiO ₂ (WAKOGEL C-100)	437.0

2) 触媒活性の評価

1. 実験装置

調製した触媒を用いて、プロパンの脱水素反応を行った。実験は流通式で行い、調製した触媒 0.3g をパイレックスガラス管 (外径 6mm、内径 4mm、長さ 59cm) に充填した。

反応条件： ・反応温度 773K

・流量 C_3H_8 : $6.7 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ N_2 : $4.6 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$

(プロパンの窒素に対する比 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2=0.15$)

出口ガスの検出： ・FID ガスクロマトグラフを用いた。キャリアガスはヘリウムガスである。カラムには充填材として VZ-10 を用いた。

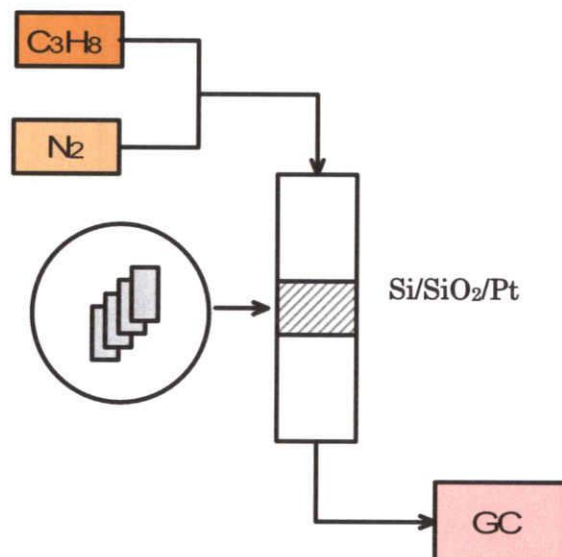


Fig.10 反応装置図

調製した触媒は、反応前に 450℃で 2 時間、水素流通による還元を行った。その後、窒素でパージした。

1－4. 2 結果及び考察

出口成分には副反応として、メタン及びエチレンが検出された。出口のガス成分より、炭素基準のプロパンの反応率及びプロピレンの選択率を計算した。以下にその計算方法を示す。

$$\text{反応率} = 100 \times (\text{nCH}_4 + 2 \text{nC}_2\text{H}_4 + 3 \text{nC}_3\text{H}_6) / (\text{nCH}_4 + 2 \text{nC}_2\text{H}_4 + 3 \text{nC}_3\text{H}_6 + 3 \text{nC}_3\text{H}_8)$$

$$\text{選択率} = 100 \times 3 \text{nC}_3\text{H}_6 / (\text{nCH}_4 + 2 \text{nC}_2\text{H}_4 + 3 \text{nC}_3\text{H}_6)$$

これにより触媒活性の時間変化を Fig.20、Fig.21 に示す。Fig.20 には反応 1 日目における結果を、Fig.21 には反応 2 日目における結果を示した。反応 1 日目と 2 日目では触媒の再生処理は行わず、パージガスである窒素を流量 $7.4 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ で一晩流しておいた。その後、連続使用して反応を行った。

・活性の時間変化

反応 1 日目 触媒 : Pt/SiO₂ (WAKOGEL C-100) 0.3g

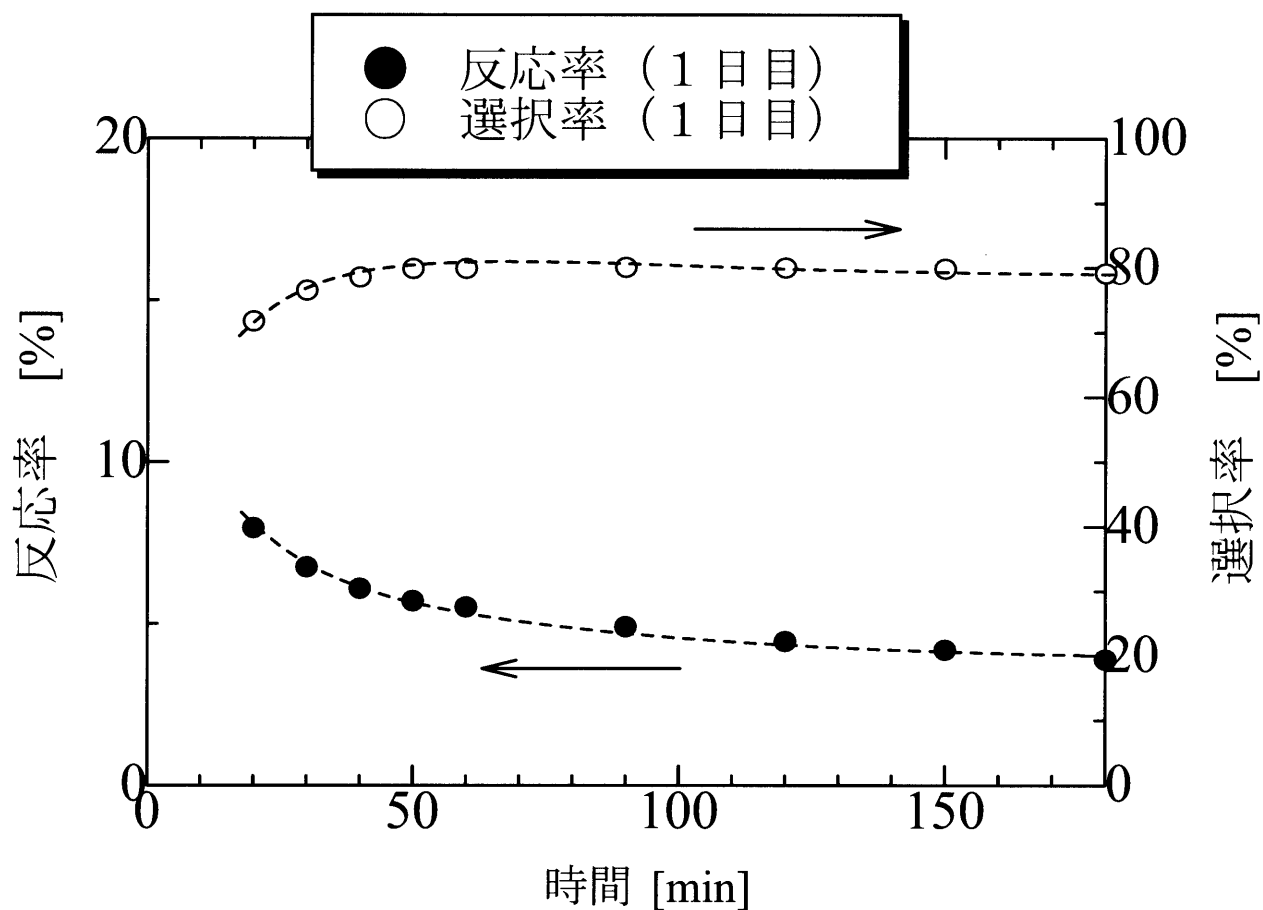


Fig. 11 活性の時間変化 (反応 1 日目)

反応率は時間と共に低下していき、3 時間後には 4% 前後まで低下した。プロピレンの選択率については、ほぼ一定の値を示し、約 79% の値を示した。反応率の低下は、高温で反応を行っていることによる触媒の劣化が主な原因であると考えられる。

・活性の時間変化

反応 2 日目 触媒 : Pt/SiO₂ (WAKOGEL C-100) 0.3g

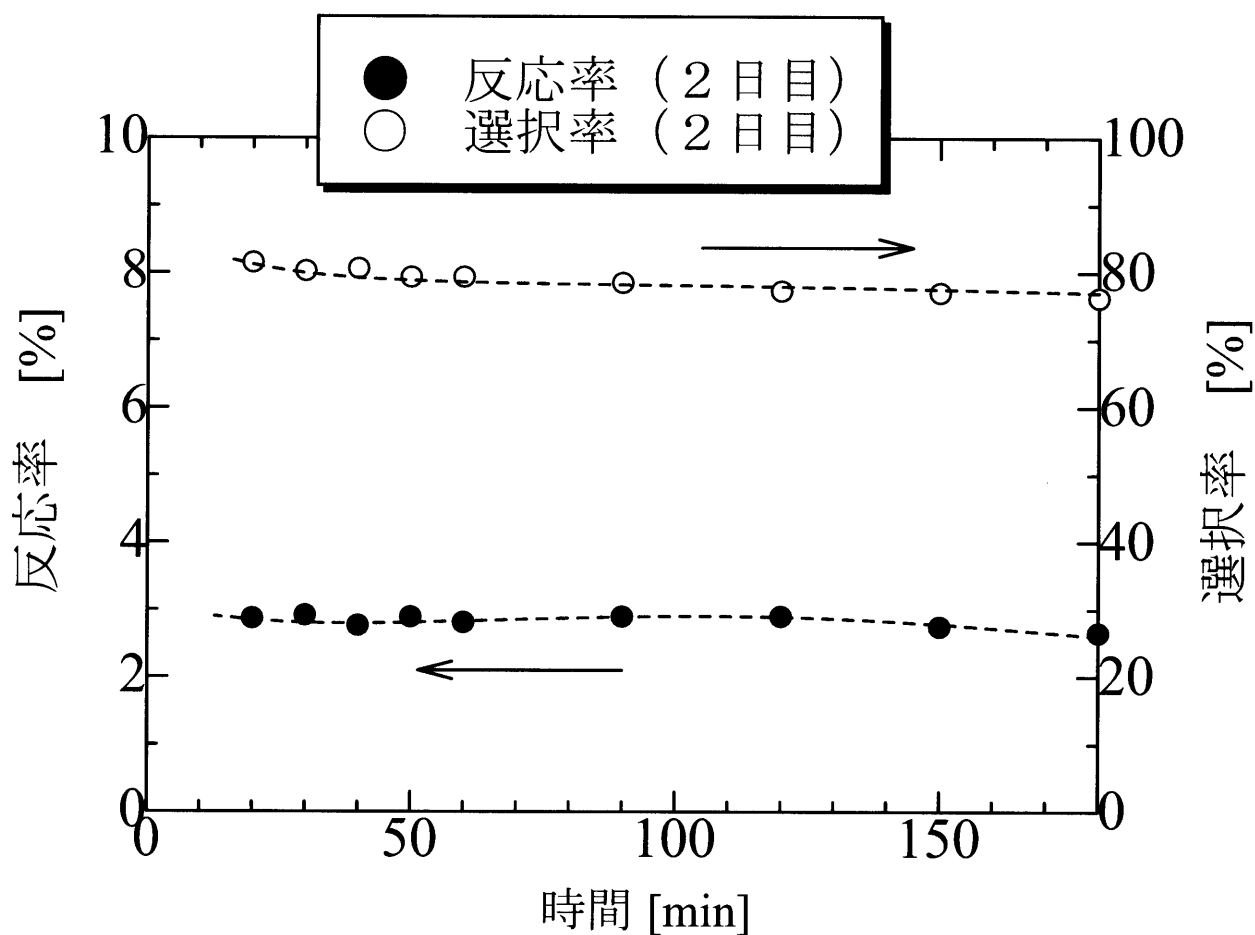


Fig.12 活性の時間変化 (反応 2 日目)

反応 2 日目では、初期の反応率が 3% まで低下していた。3 時間の測定時間内では時間経過に対する活性低下はみられず、ほぼ 3% の反応率を示していた。このことから触媒の再生処理を行わず、連続して反応を行った場合、通常、反応 1 日目で示した初期反応率 7% から 3% の反応率へと活性低下することが考えられる。

1-5. 1 実験

マイクロ触媒反応器のチャンネル部分に触媒を設置するためには、チャンネル壁に触媒成分を担持するのが現実的と考えられる。そこで鏡面状のシリコン基板に直接、成分を担持するよりも、一度表面を酸化して酸化膜を形成し、そこに成分である Pt を担持した触媒を調製し、その触媒活性について調べた。

1) シリコン基板に Pt を担持した触媒の調製

シリコン基板の小片に Pt を担持した触媒を調製した。まずシリコン基板をアセトンで超音波洗浄した後、炉の中に入れて 1000℃で熱処理を行った。この際の熱処理時間は、6 時間、12 時間、24 時間とした。質量の増加及び表面積の増加から、シリコン基板上に酸化膜が形成されたと考えられる。これにより 6 時間の熱処理で 0.2 μm、12 時間の熱処理で μm、24 時間の熱処理で μm の酸化物層が形成したと考えられる⁶⁾。

形成した SiO₂ 層に Pt を担持するため、あらかじめ質量を測ったシリコン基板上に、ヘキサクロロ白金酸六水和物水溶液 (H₂PtCl₆・6H₂O) を滴下し、含浸法により担持させた。(担持率 0.7wt%) その概要図を Fig.13 に示す。

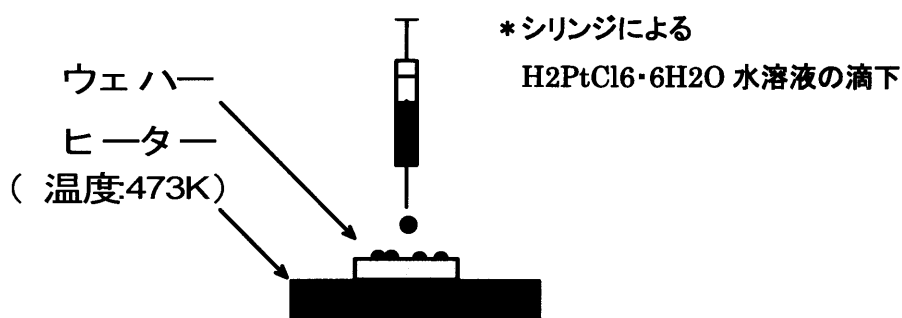


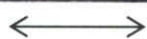
Fig.13 含浸法の概要図

6 時間熱処理したシリコン基板上に Pt を担持させた触媒については、前節の SiO₂ (WAKOGEL C-100) と同様の方法で BET 測定を行った。その測定結果を Table 2 に示す。

Table 2 BET 測定結果

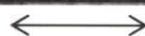
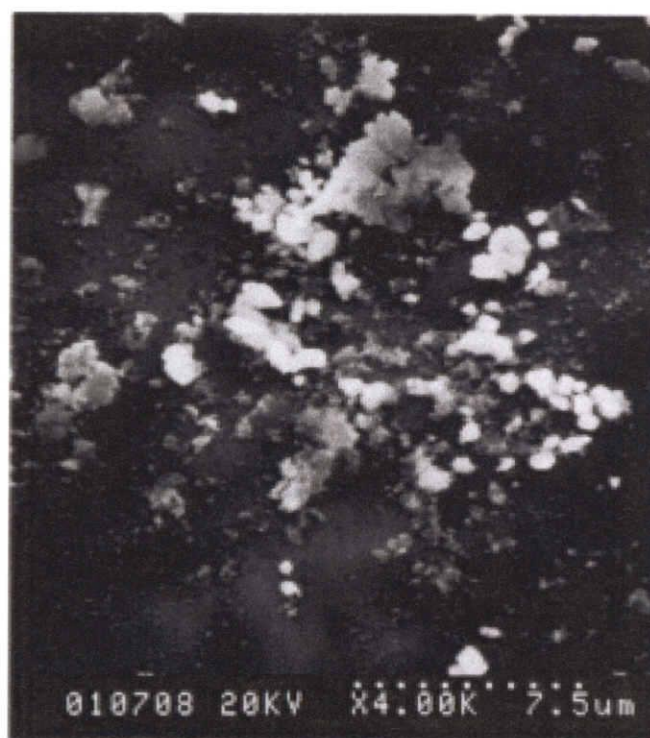
	表面積[m ² /g]
Pt 担持したシリコン基板 Pt/ SiO ₂	0.0163
酸化膜形成後のシリコン基板 SiO ₂	0.0182
シリコン基板 Si	0.0056

また Fig.14 及び Fig.15 にシリコン基板の薄片に Pt を担持した様子の EDX 写真を示す。



: 30 μm

Fig.14 EDX 写真 (倍率 800 倍)



: 6 μm

Fig.15 EDX 写真 (倍率 4000 倍)

Fig.14、Fig.15において、白い点が Pt の粒子である。マイクロチャンネル幅を 100 μm とすると Fig.22 の画面一杯分がチャンネル部分に相当するため、Pt は十分に小さな粒子として担持されていることが分かる。このことから、このようにリアクターのチャンネル壁に Pt を担持することができれば、触媒反応器としてのマイクロリアクターが作製できると考えられる。また拡大してみると (Fig.15)、Pt の粒子径にはバラつきがあるため、Pt 担持における分散度が課題であることがわかる。

1-6. 1 触媒活性の評価

1. 実験装置

前節で Pt/SiO₂ (WAKOGEL C-100) 触媒を用いて反応を行った装置と同一の反応系で反応を行った。

反応条件： ・反応温度 773K

・流量 C₃H₈ : 6.7 x 10⁻⁷ mol/s N₂ : 4.6 x 10⁻⁶ mol/s

(プロパンの窒素に対する比 C₃H₈/N₂=0.15)

出口ガスの検出： ・FID ガスクロマトグラフを用いた。キャリアーガスはヘリウムガスである。カラムには充填材として VZ-10 を用いた。

2. 前処理

調製した触媒は、反応前に 450℃で 3 時間、水素流通による還元を行った。その後、窒素でパージした

1-6. 2 結果及び考察

出口成分には副反応として、メタン及びエチレンが検出された。出口のガス成分より、炭素基準のプロパンの反応率及びプロピレンの選択率を計算した。以下に示した計算方法は前節で用いた方法と同様である。

$$\text{反応率} = 100 \times (n\text{CH}_4 + 2 n\text{C}_2\text{H}_4 + 3 n\text{C}_3\text{H}_6) / (n\text{CH}_4 + 2 n\text{C}_2\text{H}_4 + 3 n\text{C}_3\text{H}_6 + 3 n\text{C}_3\text{H}_8)$$

$$\text{選択率} = 100 \times 3 n\text{C}_3\text{H}_6 / (n\text{CH}_4 + 2 n\text{C}_2\text{H}_4 + 3 n\text{C}_3\text{H}_6)$$

これより、各酸化処理時間に対する活性の時間変化を Fig.24～Fig.27 に示す。

・ 活性の時間変化①

触媒：Si 0.3g 酸化処理時間 0 時間のシリコン基板に Pt 担持したもの

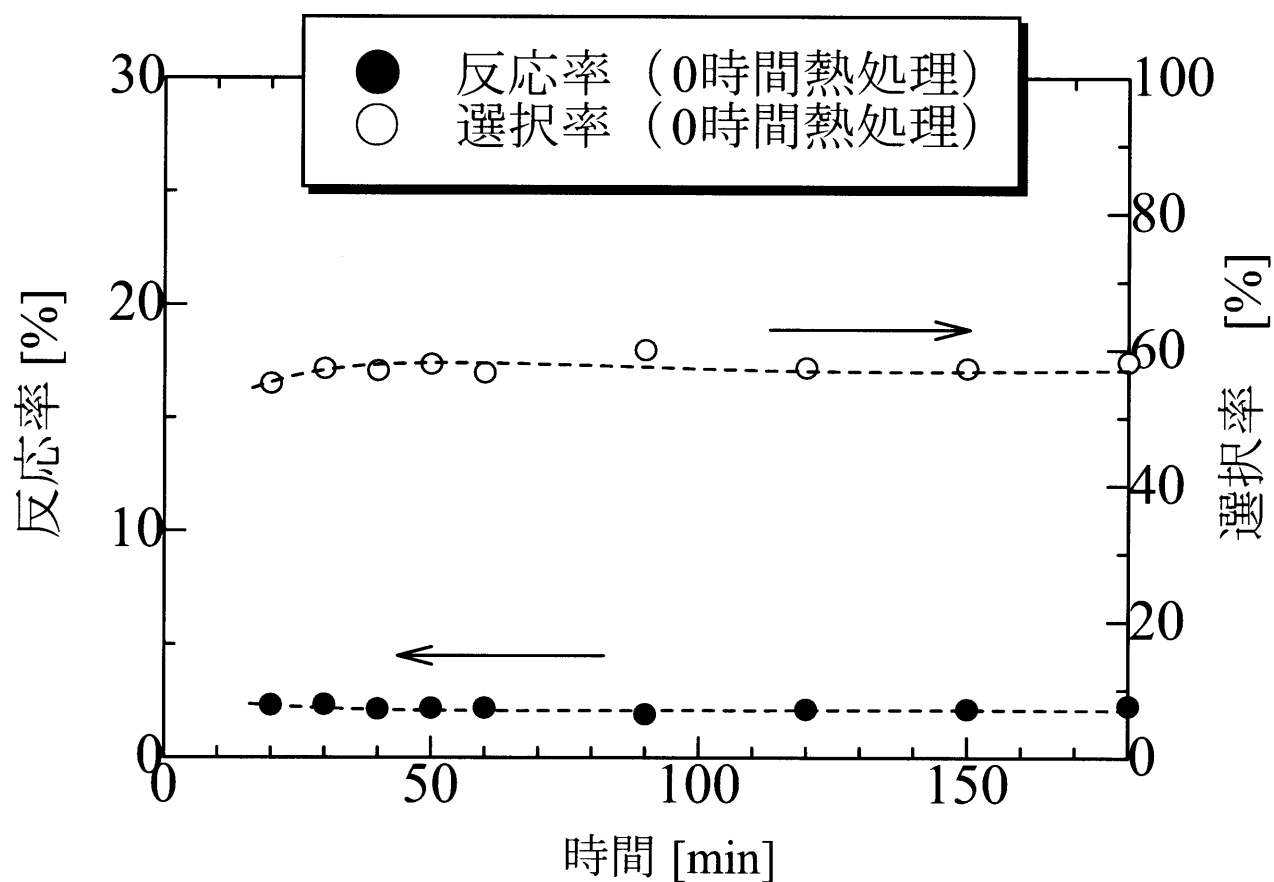


Fig.24 活性の時間変化 酸化処理時間 0 時間

酸化処理時間 0 時間のシリコン基板に Pt 担持させた触媒は、時間経過に対して一定の反応率を示し、反応初期に示した 2% の値で安定していた。選択率についても約 58% の値で一定であった。

・ 活性の時間変化②

触媒：Pt/SiO₂ 0.3g 酸化処理時間 6 時間のシリコン基板に Pt 担持したもの

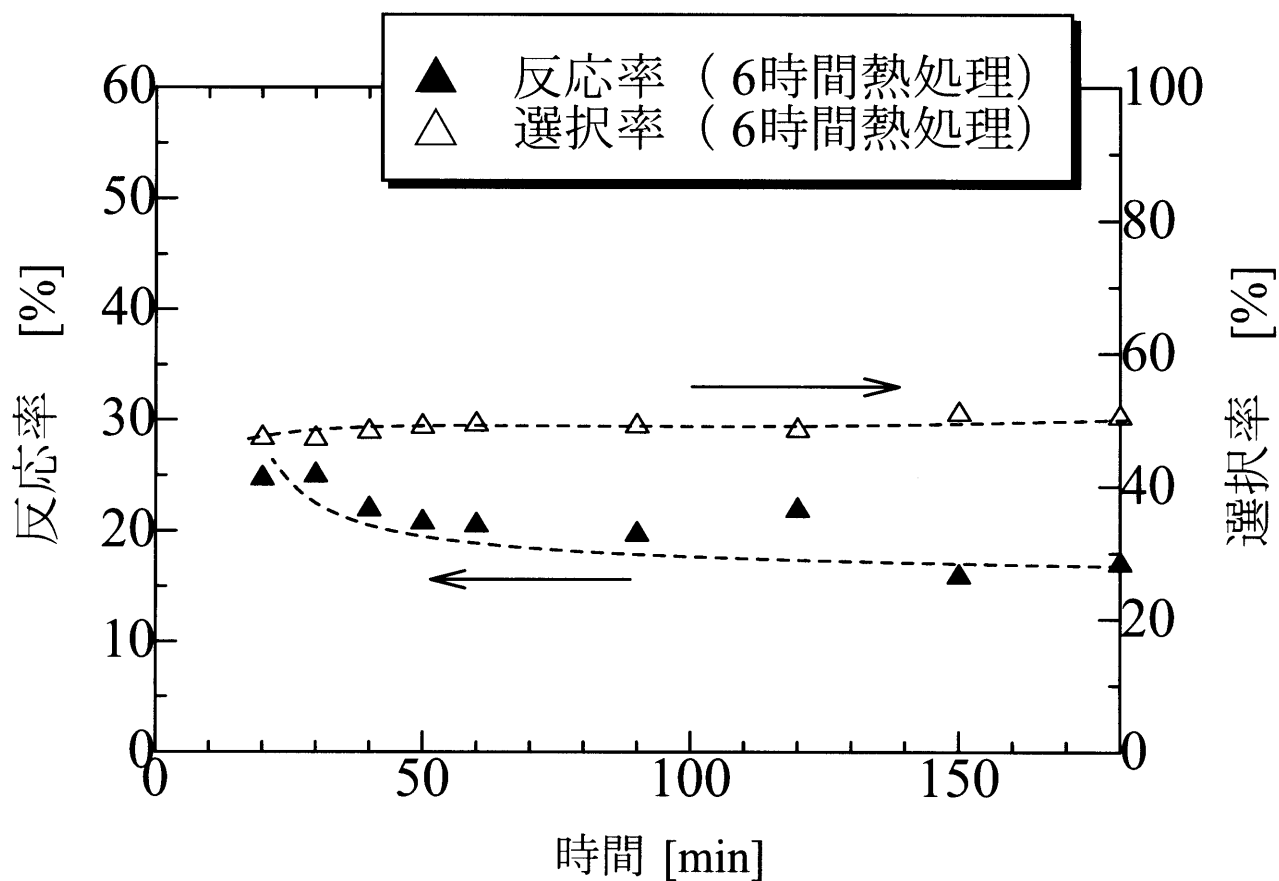


Fig.17 活性の時間変化 酸化処理時間 6 時間

酸化処理時間 6 時間のシリコン基板に Pt 担持させた触媒の活性は、反応開始初期には 20%を越える反応率を示していたが、時間経過に伴い反応率は徐々に低下し、15%前後の値で安定した。また選択率については約 50%の値で一定であった。

・活性の時間変化③

触媒：Pt/SiO₂ 0.3g 酸化処理時間 12 時間のシリコン基板に Pt 担持したもの

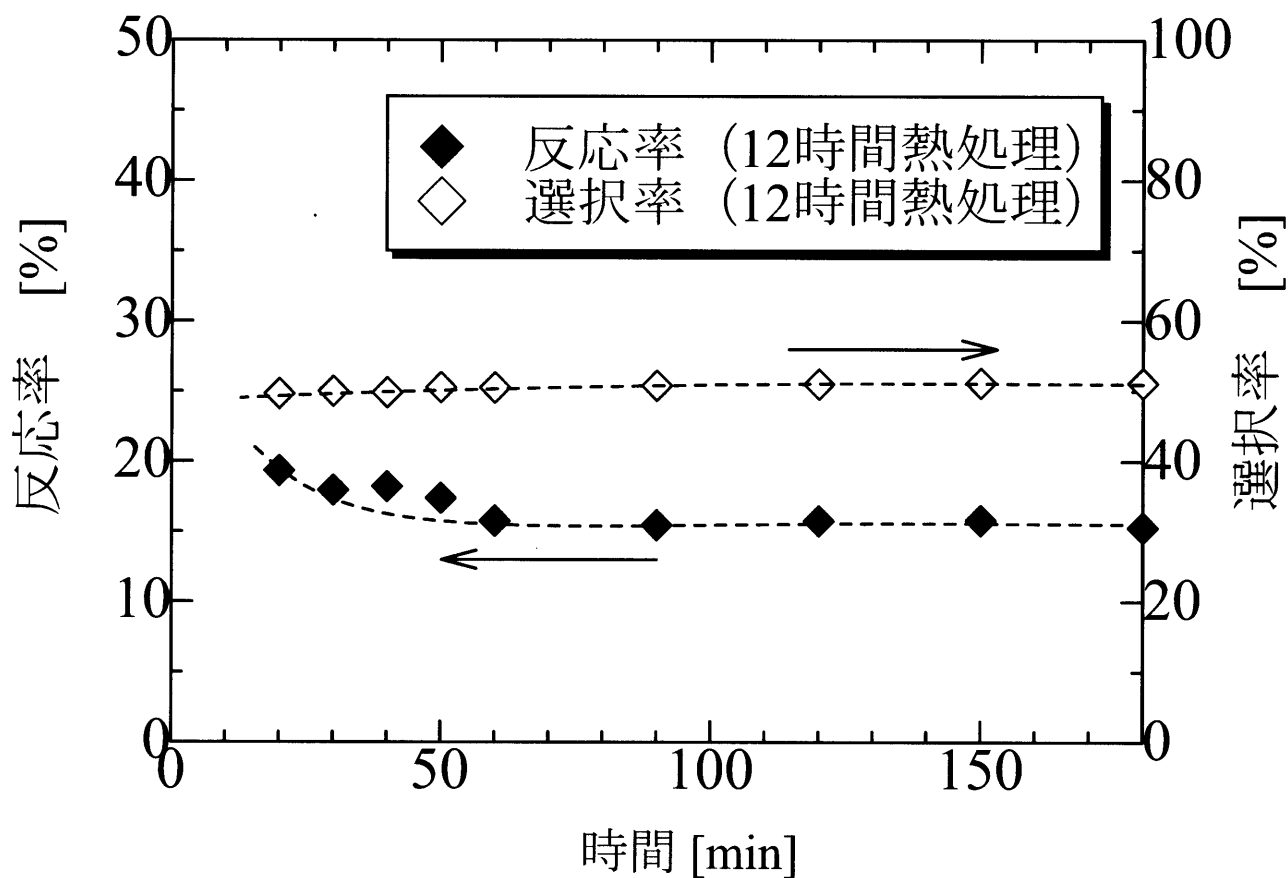


Fig.18 活性の時間変化 酸化処理時間 12 時間

酸化処理時間 12 時間のシリコン基板に Pt 担持させた触媒は、反応開始初期には 18%の反応率を示していた。時間経過に伴い反応率は徐々に低下し、15%前後の値で安定した。また選択率については約 50%の値で一定であった。

・ 活性の時間変化④

触媒：Pt/SiO₂ 0.3g 酸化処理時間 24 時間のシリコン基板に Pt 担持したもの

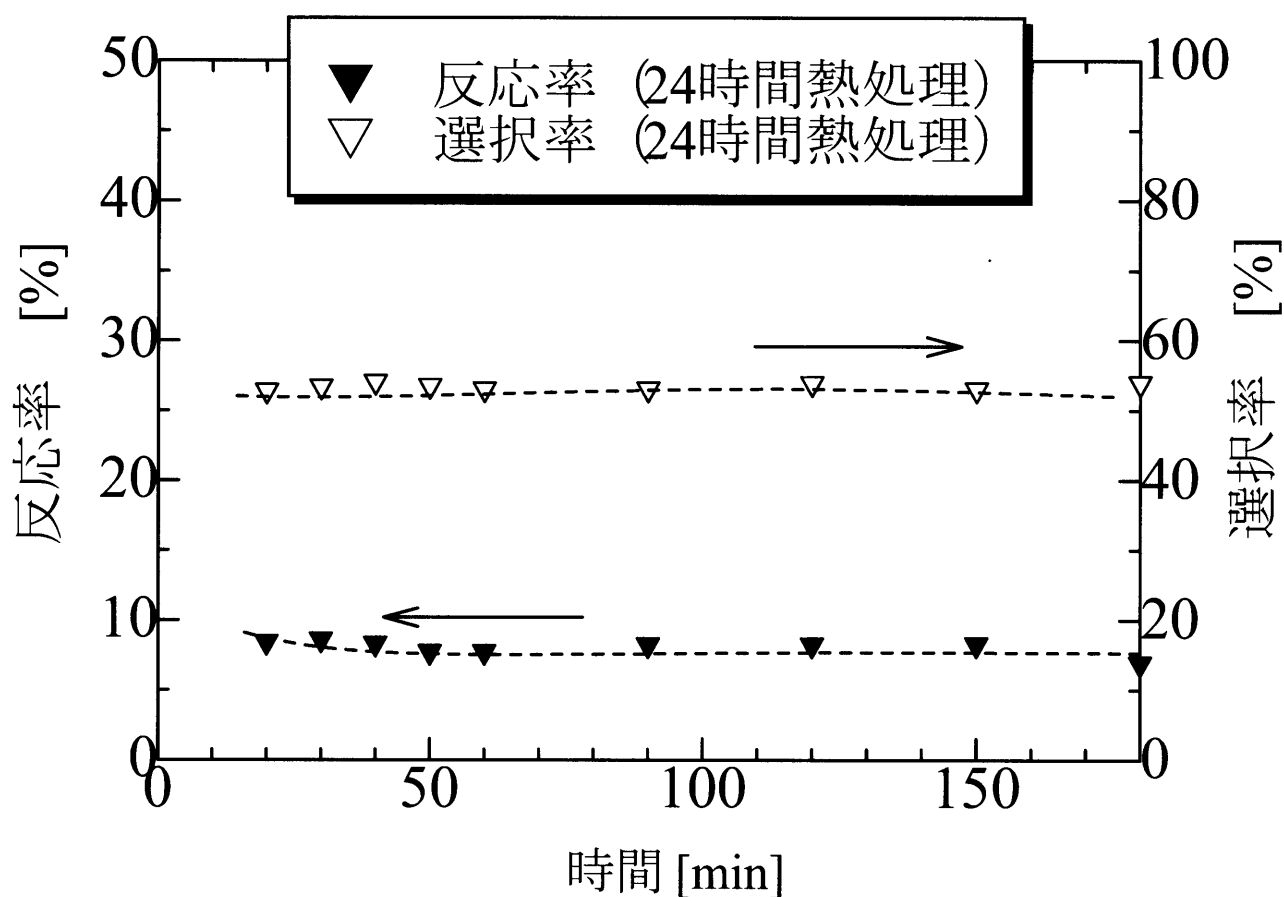


Fig.19 7 活性の時間変化 酸化処理時間 24 時間

酸化処理時間 24 時間のシリコン基板に Pt 担持させた触媒は、時間経過に対して一定の反応率を示し、反応初期の反応率である 8 % でほぼ安定していた。選択率についても約 53 % の値で一定であった。

・ 反応率のまとめ

以下 Fig.28 に Fig.24～Fig.27 に示した、シリコン基板を用いて調製した触媒の反応率についてまとめる。

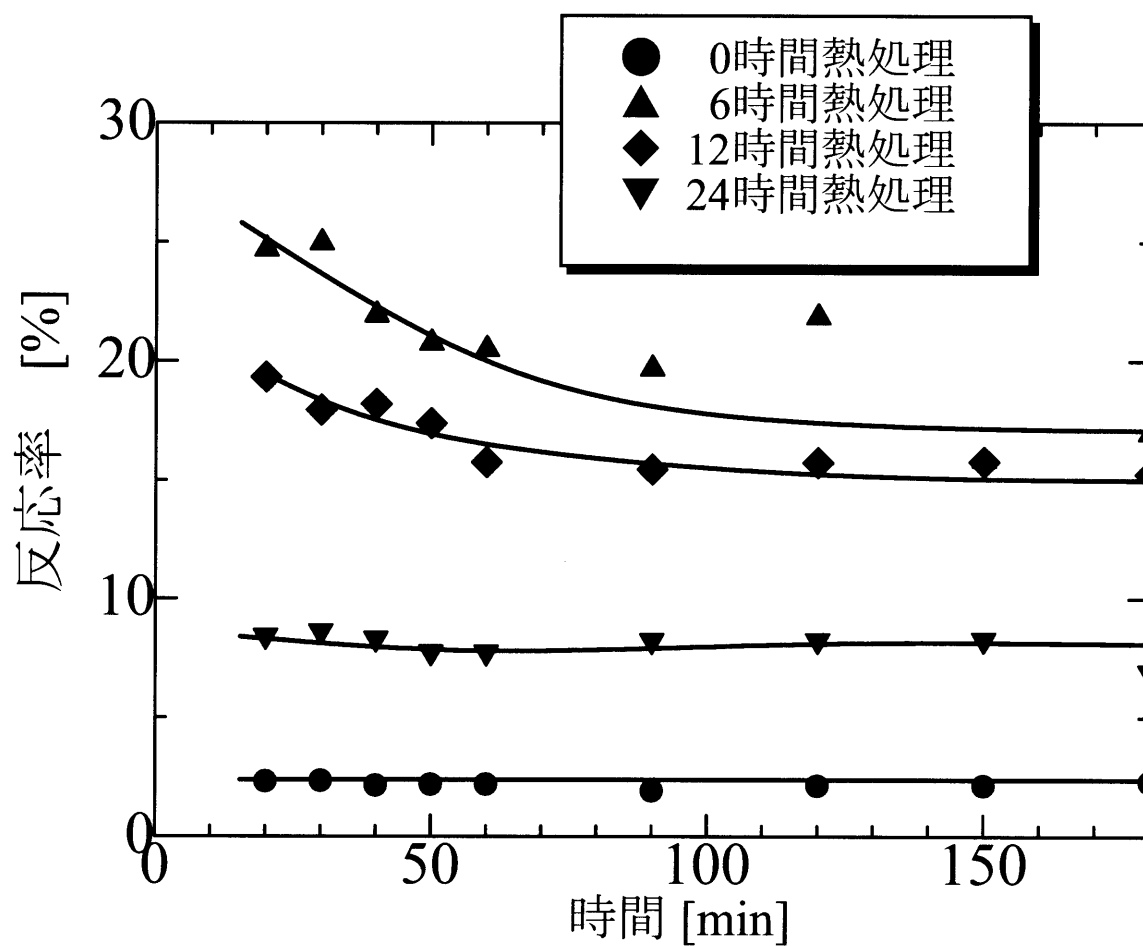


Fig.20 各酸化処理時間に対する反応率の時間変化

酸化処理したシリコン基板上に Pt を担持させた触媒の活性はいずれも 2 時間程経過した後、安定した。6 時間熱処理したものが最も高い活性を示し、20%前後の反応率を示した。

・ 選択率のまとめ

以下 Fig.29 に Fig.24～Fig.27 に示した、シリコン基板を用いて調製した触媒の選択率についてまとめる。

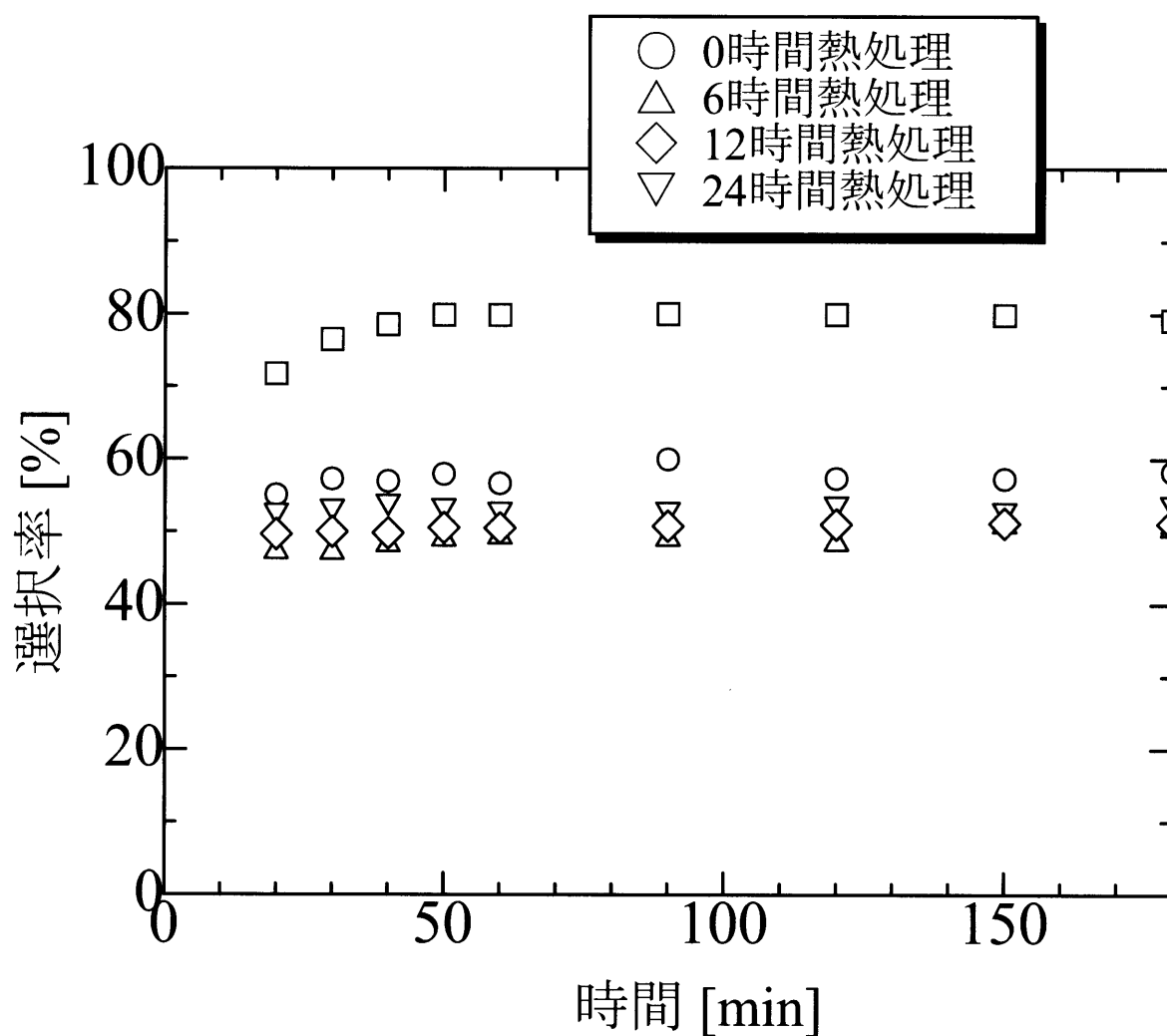


Fig.21 各酸化処理時間に対する選択率の時間変化

シリコン基板に Pt を担持した触媒の選択率は、時間経過に対してほぼ一定の値を示し、約 50%前後で安定していた。このことからシリコン基板に Pt を担持した触媒は、安定活性を与えるものと考えられる。

・酸化処理時間に対する活性変化

以下 Fig.30 に Fig.24～Fig.27 に示した、シリコン基板を用いて調製した触媒の活性に対する酸化条件の影響についてまとめる。

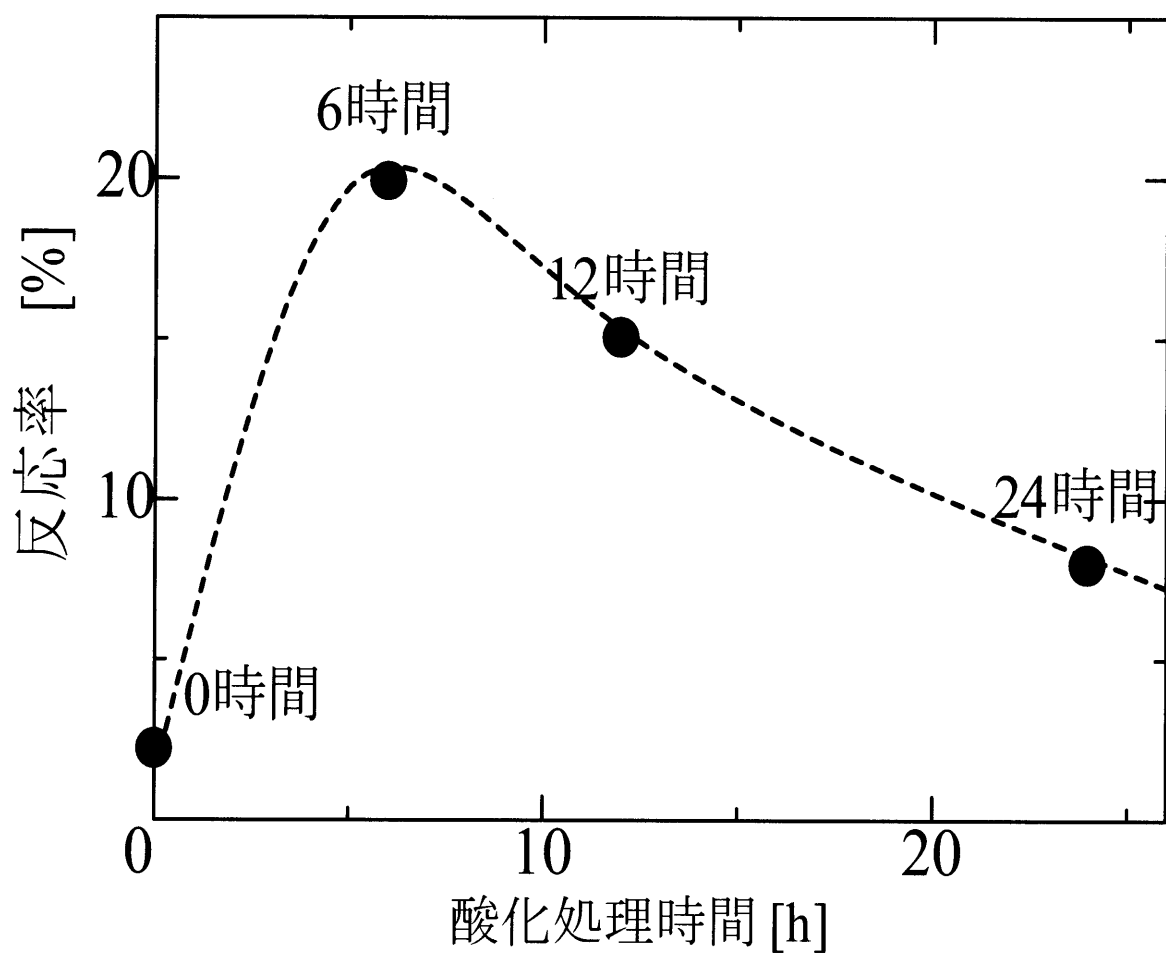


Fig.22 酸化処理時間に対する活性変化

これより、活性は酸化条件に依存し、6時間の熱処理で最も高い活性を示した。酸化処理時間が長いと SiO_2 層が増加する。触媒活性の発現には SiO_2 層の厚さに最適値があるのではないかと考えられる。

1-7 結言

1) マイクロチャンネルの作製

リアクターの作製にあたり、フォトリソグラフィーの段階でマスクの作製が必要であった。そこで今回、パソコンソフトを用いてチャンネルのパターンを作製し、透明シート上に印刷し、それをマスクとして用いることにした。作製したマスクを用いてフォトリソグラフィーを行った結果、シリコン基板上にレジストをのせることができた。

しかし、マスクの精度は必ずしも高いものではなかったため、レーザープリンターによる印刷の段階でトナーの散乱がみられた。それを反映し、フォトリソグラフィーを行った結果、エッジの解像度が不十分な箇所がみられた。そこで、マスクの精度の向上が課題となった。また、レジストをのせたシリコン基板をアルカリ水溶液でエッチングした際に、レジストがはがれてしまったため、エッチング方法についても検討課題として取り組む必要がある。

2) 触媒調製

今回、リアクターを作製するにあたり、作製するマイクロチャンネル上にいかに高性能な触媒を担持できるかが重要な課題であると考え、触媒調製法の検討を行った。そこで、まず通常のシリカゲルに Pt を担持させた触媒を調製し、それを用いてプロパンの脱水素反応を行い、触媒活性の検討を行った。触媒の活性は時間経過に伴い低下する結果となった。また酸化処理したシリコン基板上に Pt を担持した触媒を調製し、それを用いてプロパンの脱水素反応を行った。触媒調製にあたっては、シリコン基板の酸化処理時間をいろいろ変えてみることにした。その結果、調製した触媒はいずれも 2 時間程経過した後、安定活性を与えた。また各結果から、シリコン基板の酸化処理時間は 6 時間が最適であるということが確認された。それにより、酸化物層の厚みに最適値が存在するのではないかということが考えられる。また、今後の課題として、触媒成分の担持量及び分散度の向上について検討する必要がある。

・参考文献

- 1) JCH 活動報告書「マイクロリアクターロードマップ」(2000)
- 2) 化学工学 **66**、53-77 (2002)
- 3) 化学工学会 66 年会予稿、1207 (2001、広島)
- 4) R.S.Wegeng et al/Fuel Cells Bulletin **28**、8-13 (2002)
- 5) J.D.Holladay et al./Journal of Power Sources **4630**、1-7 (2002)
- 6) 化学工学会論文集 **26**、895-897 (2000)

2. シリコンマイクロチャンネル内への 白金触媒調製のためのウェハー前処理

- 2-1 緒言
- 2-2 研究の背景とマイクロリアクターの展望
- 2-3 実験
- 2-4 結果と考察
- 2-5 流通管型反応器での実験
- 2-6 結言

2-1 緒言

マイクロリアクターは化学反応を行うために使用され、固体基板上にマイクロテクノロジーのプロセスによって作成されたものをいい、 $500\mu\text{m}$ より小さな直径の流路の中で反応を行う。¹⁾ マイクロリアクターを用いる反応には、通常のフラスコを用いる反応には見られないような特徴がいくつかある。具体的には、

(1) 界面での反応・物質移動が効率よく起こる²⁾

単位体積あたりの表面積が格段に大きいというマイクロリアクターの特徴は、気-液、液-液、固-液反応のような界面での効率的な反応や固体触媒反応の効率化に有効であると考えられる。

(2) レイノルズ数が小さいため層流が達成しやすい¹⁾

マイクロスケールの流路ではレイノルズ数が小さくなり、層流が容易に達成しやすい。したがって、二相系の反応や生成物の分離精製が可能になる。また、流れが安定して秩序構造を維持しやすいことから、滞留時間も厳密に制御できることが期待される。

(3) 微量での合成が可能となる²⁾

反応器として、マイクロリアクターはフラスコに比べて格段にサイズが小さいので、使用する出発物質、反応剤、溶媒廃棄物等の量が元々少なくて済む。さらに分析機器の能力の限界まで反応スケールを小さくすることにより、時間やコストだけでなく環境への負荷もかなり小さくすることができる。

(4) 温度制御が精密に効率よく行える¹⁾

熱交換の効率が極めて高い。これにより、精密な温度制御を必要とする反応や、急激な加熱または冷却を必要とする反応が容易に行える可能性がある。

このことから、非常に活性で不安定な化学種を自由自在に扱えるようになると期待される。また、精密な温度制御により副反応を抑えることができれば、目的化合物の収率向上もはかれると考えられる。

(5) 効率的な高速混合が行える²⁾

混合は、最終的には分子拡散に依存する。分子拡散による混合では、混合に要する時間は拡散距離の2乗に比例する。従ってマイクロ空間を利用して拡散距離を格段に小さくすることによって、通常の混合器では実現できないような高速かつ効率的な混合が行える。

(6) 生産プロセスへの移行が容易である³⁾

通常の化学プロセスでは、そのスケールアップに際して、実験室での合成、パイロットプラント、プラントというスケールアップの過程において、反応条件等の再検討が必要であり、そのために労力・時間を多く費やしてきた。しかし、マイクロリアクターを用いることにより、反応条件の最適化は実験室段階で終わり、工業的生産のためにはリアクターの配列数と積層数を増やす (numbering-up) だけで生産量の確保を行うため、究開発から工業的生産の現場への移行が高速にかつ効率的に行える。

といったものが挙げられる。マイクロリアクターを触媒反応に利用する場合、チャンネル壁を触媒担体に利用できれば、リアクター当たりの触媒の比表面積が増大し、反応速度が増大することが予想される。Si

を基板とすることで、ドーピングによりマイクロヒータを形成でき、また pn 接合を利用した高分解能な温度センサーを集積化する事も可能である。さらにエッチングの結晶異方性を利用すると、側壁が平坦で精度の高いチャンネルを形成できる。これらの特徴からもマイクロリアクターは、単に化学反応装置を小さくしたものというだけでなく、化学反応そのものに本質的な影響を与える可能性をもつ新しい形態であるといえる。

触媒反応器としてのマイクロリアクター設計にあたっては、マイクロチャンネル中に精密な反応場を如何に構築するかが大きな課題である。特にシリコンを基板とする構造壁へ触媒成分を担持・固定化する汎用性の高い調製方法の提案は急務とされている。

本研究ではシリコンを基板とする気相反応用のマイクロリアクターの流路構造内部に直接触媒活性点を構築する手法を開発することを目的とし、シリコン基板へ触媒担体となる構造を作成し、その評価を行う。

炭化水素系のモデル反応としてシクロヘキサンの脱水素反応を取り上げました。

触媒機能をより有効に発現させるためには、触媒活性のある金属種の粒径をできる限り小さくする必要がある。こうすると触媒活性は高くなる。そこで、ミスト熱分解法での Pt 触媒の担持を試みました。

触媒担体は触媒の表面積を増大させるばかりでなく、主触媒成分との化学的な相互作用により、活性、選択性に影響を与える。そこで、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素等などの各種担体成分をシリコン基板に構築し、最適な触媒担体の探索を行った。

2-2 研究の背景とマイクロリアクターの展望

2-2.1 マイクロリアクター研究の現状¹⁾

現在、マイクロチップテクノロジーは極めて多方面への応用が検討されている。マイクロサイズのセンサー、アクチュエーター、制御回路などを集積化したシステムを MEMS (Micro Electromechanical System) と呼ぶ。MEMS の化学・バイオへの応用として、1枚のチップの上で化学・バイオ分析を行う場合には、 μ -TAS または Lab on a chip、Micro Chemical Lab と呼ばれている。1997年にドイツでマイクロリアクターに関する第1回の国際会議が開催され、1998年には第2回(アメリカ)、1999年には第3回(ドイツ)の会議が開かれており、ドイツ、アメリカにおける取り組みが先行している。我が国におけるマイクロリアクターの研究体制は欧米に比べ遅れをとっており、産・官・学の共同作業による研究開発の推進が望まれている。米国における MEMS 関連の研究開発は、国防省の Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA) などが支援を行っている。メタノールなどの液体燃料の改質ユニットを組み込んだマイクロ固体高分子型燃料電池(PEM)の開発が緊急課題とされ、Battle 研究所、MIT、Case Western Reserve 大などが研究を進めている。欧州では、1995年頃からマイクロリアクターを用いた化学合成関連のプロジェクトが進められている。現在は、化学合成及び触媒探索を目的としたプロジェクト「Key Elements for Application of Microreactors in Multiphasic Catalytic Chemistries」が進行中である。また米国と同様にマイクロ PEM システムの開発を目的としたプロジェクト「Micro Reactor Technology for Hydrogen and Electricity」も進められている。日本でも、経済産業省及び農林水産省のプロジェクトがすでに開始されており、独立行政法人、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)は「マイクロ分析・生産システム プロジェクト」(平成15年度～平成17年度)を立ち上げ、マイクロ化学プロセス技術研究組合が受託し、活動している。¹⁵⁾

「グリーンケミストリー調査報告書」¹⁶⁾によるとマイクロ反応器に関する報文は急速に増加している。1992-1996の5年間で100件にも満たなかったが、1997年以降、毎年100件以上となり、2000年には200件に到達する勢いである。図1を参照。

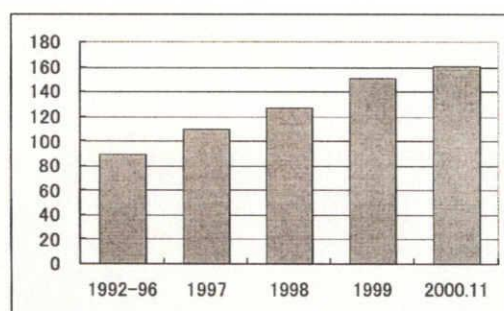


図1 マイクロリアクターに関する報文数の推移

2000年に公表された文献内容を解析し、4分野に分類するとともに、それぞれ具体的に分類したものを図2¹⁶⁾に示す。現時点では目的に応じて種々の反応器を開発している段階であり、リソグラフィーを用いたり、バイオチップ型反応器など多種多様である。これらを見て分かるようにマイクロリアクターはまだ始まったばかりの新しい研究である。

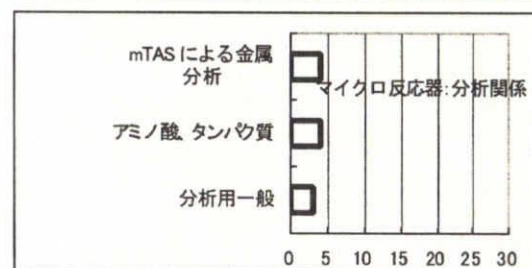
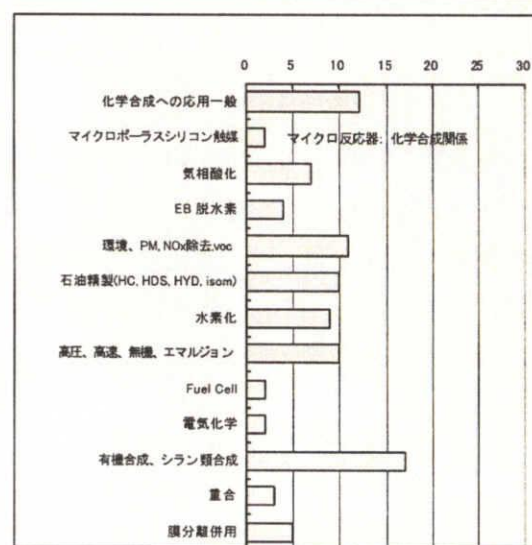
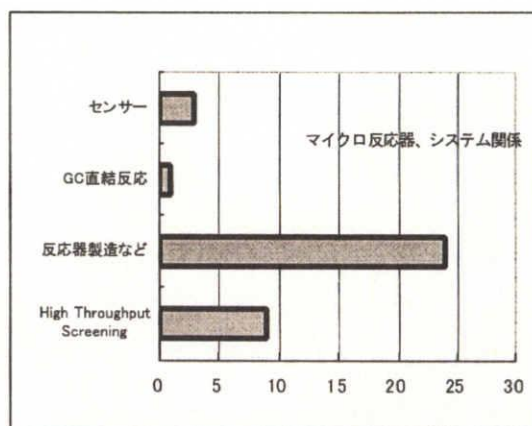
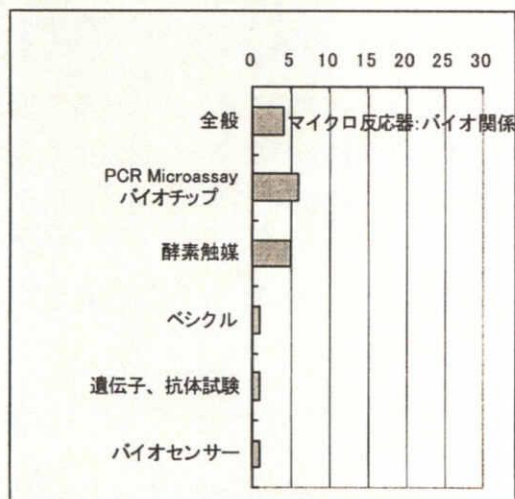
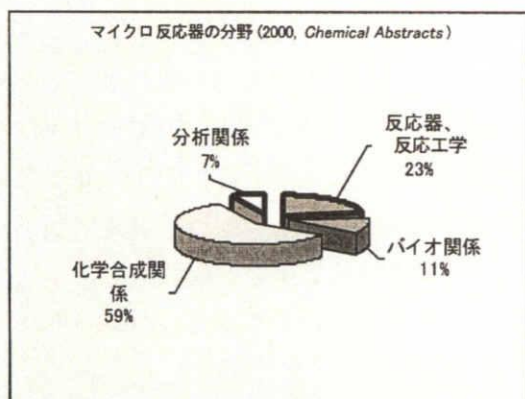


図2 マイクロ反応器の分野

2-2. 2 マイクロリアクターの反応器としての応用に関する既往の研究

2-2. 2-1 マイクロリアクターへの触媒担持法⁷⁾

マイクロチャンネル壁への触媒調製技術としては、従来からのモノリス触媒の製作のために用いられてきたウオッシュコート法（主にアルミナ）、ゾルゲル法（各種金属酸化物）、PVD や CVD などの気相析出法（各種金属酸化物）、水熱合成法（ゼオライト）、陽極酸化法などがある。CVD（化学蒸着法）は目的の成分元素を含む気体を原料として、化学反応により目的成分のアモルファス固体を基板上に形成する方法であり、半導体産業における近年の薄膜形成技術の進歩により広く用いられている。

ここで、マイクロリアクターに触媒を担持する方法としてスパッタ法とディップコーティング法を紹介する

(1) スパッタ法

スパッタ法とはアルゴンガス粒子をターゲットにぶつけて、その衝撃でターゲット成分をたたき出し、ターゲット近辺に置いた基盤上にターゲット成分の薄膜を形成する技術である。スパッタ法は幅広い膜厚範囲を制御性よく作製でき、また薄膜という形態は小型化・高密度化が進む現代技術に対応するにあたって非常に有効である。また、比較的簡単かつ安価に大面積の薄膜を作製でき、実用化を考えた時にも非常に有効な手段といえる。緻密で基盤に対する密着性が良いが、成膜速度は1時間当たり0.5ミクロン程度と遅い。

九大の草壁、諸岡ら¹¹⁾は作製した幅280μmのマイクロチャンネルにスパッタ法を用いて内壁面に厚さ500nmのPt層をコーティングし、それを触媒として用いている。

(2) ディップコーティング法

ディップコーティング法とは金属カチオンを含む(アルコール)溶液を調製し、それに基板を浸し、引き上げた後に乾燥、熱処理することにより、数十から数百ナノメートルの膜厚を持つ薄膜が作製できるという非常に簡単な薄膜作製方法である。

工学院大の五十嵐ら¹⁷⁾はマイクロリアクターを用いたメタノールの水蒸気改質を行う際に、チャンネル内に触媒の下地となるベーマイト層をゾルゲル法（金属アルコキシドからなるゾルを加水分解・重縮合反応により、流動性を失ったゲルとし、このゲルを加熱して酸化物を得る方法）を用いて形成し、ディップコーティング法を用いて触媒成分をチャンネル壁に固定化している。

2-2. 2-2 マイクロリアクターの反応器としての研究

(1) 環境汚染物質の分解を目的としたマイクロバイオリアクター¹⁰⁾

九州大学の道添純二、篠原謙治、丸山達生、前田英明、草壁克己、後藤雅宏らはシリコンウェハー上に、上部幅433μm、底部幅296μm、深さ91μmのマイクロチャンネルを形成し、ガラス板を陽極接合したマイクロリアクターを設計した。このマイクロリアクター上で、酸化還元酵素であるラッカーゼを用いて、環境汚染物質の分解反応を行った。その結果、マイクロリアクター内でも酵素反応が進行し、

ビーカー等のようなマクロな反応器を用いるよりも、反応速度が 400 倍以上向上することが明らかとなった。また、マイクロリアクター内での酵素が非常に安定な為、酵素溶液のリサイクルが可能であることが判明した。さらに、このマイクロリアクターを直列に接続することにより、分解率を 90%以上に向上させることができた。

(2) 有機化合物のフッ素化反応¹⁾

Chambers と Spink はマイクロリアクターを用いた有機化合物のフッ素化反応を報告している。通常の反応では発熱が激しく、制御の困難な F_2 ガスを用いたフッ素化がマイクロリアクターを用いると安全にしかも効率よく行えることを示した。

ニッケルまたは銅の基板上で、幅及び深さ約 $500\mu m$ の溝（マイクロチャンネル）の一方端から基質となる有機化合物の溶液をシリンジポンプで流し、チャンネルの途中から F_2/N_2 ガスをマスフローコントローラーを用いて注入することにより反応を行っている。チャンネル中では **cylindrical flow** となることにより、気液の混合が円滑になり、反応も効率よく起こる。また有機化合物のフッ素化の際に発生する多量の熱を基板の中に冷却用の流路を作り冷媒を流すことによって効率的に奪うことができる。

フッ素ガスを用いたフッ素化は直接的な方法であるが、大きな発熱を伴い、反応制御が困難で危険であることから、実用的には用いることが難しいが、マイクロリアクターを用いることにより安全にかつ効率的に直接フッ素化が可能となった。

(3) 有機金属反応への応用¹⁾

Merck 社（独）では、ある程度多量の生成物を合成するためにカルボニル化合物と有機金属試薬との反応にマイクロリアクターを適用する実験を行った。この反応は発熱液相反応であり、主反応が約 10 秒で終了し、反応は温度に敏感である。また副生成物が生成したり、反応がさらに進みすぎるため、従来の方法ではこれらの制御が難しい。

そこで、まず、実験室で最適反応条件を検討した。その結果、攪拌下、 $-40^\circ C$ 、30 分で一方の試薬を他方の試薬に滴下する方法で目的物を 88% の収率で得た。ここで得られた結果を $6.3m^3$ の反応釜に適用すると 72% だった。この場合、外部からの冷却能力は $-20^\circ C$ だったのが主な収率低下の原因と考えられた。同じ反応をマイクロリアクター（銀製、 2×16 チャンネル、 $40mm$ (幅) $\times 220mm$ (高さ)、恒温槽で温度制御)を用いて行くと、 $-20^\circ C$ でも 95% の収率であった。（試薬比は $1.5mol/mol$ 、流速 $2L/h$ の連続フローシステムを使用）このようにマイクロリアクターは従来法では実現しにくい正確な温度制御と、試薬と原料とのすばやい混合、反応時間の正確な設定、制御が行えるため、有機金属化合物の反応のように発熱的に進行する反応をより効率的に行うことができる。

(4) 電解合成用マイクロリアクター¹⁾

電解合成反応へのマイクロリアクターの適用により、[1]反応の制御が容易、[2]電極—溶液の界面で反応が起こる といった特徴が考えられる。

ドイツの IMM-Mainz では有機電解用のマイクロリアクターを製作している。エッチングとレーザー技術を用いて、複数の並列流路とプレート状の電極をもつリアクターを製作し、メタノール中で 4-methoxytoluene の酸化を行ったところ、4-methoxybenzaldehyde がほぼ定量的な変換率、選択率 98%

で得られたと報告されている。

(5) 触媒的合成反応^{1) 4)}

不均一系触媒反応用のマイクロリアクターの開発においては、マイクロ構造の壁に十分な量の触媒活性材料をいかに担持するかが大きな課題となる。

一価の酸化銅 (Cu_2O) はプロピレンからのアクロレイン生産のための工業プロセスにおける酸素酸化反応の触媒として用いられているが、この酸化反応がマイクロリアクターを用いて検討されている。ここでは銅製マイクロ構造の熱交換器のチャンネル表面を酸素で酸化したものをそのままマイクロリアクターとして利用している。この酸化処理によって、金属 Cu のほとんどがプロピレンをアクロレインに部分酸化するために必要な一価の酸化銅 (Cu_2O) に置換された。

マイクロリアクター中における不均一系触媒による部分的酸化反応の例として、銀触媒を用いた第一アルコールをアルデヒドへ変換する反応も報告されている。チャンネルシステムが一貫していればいるほど、また熱伝達が急速で効果的であればあるほど、収率が高くなることが観察されている。

白金触媒によるアンモニアの一酸化窒素への酸化反応も報告されている。このマイクロリアクターは $15 \times 25 \text{ mm}^2$ のシリコンウェハーであり、この中にガス流を通すための $0.55 \times 1.3 \text{ mm}^2$ の断面をもつ T 形チャンネルがエッチングされている。T 形チャンネルにおいて反応物質の混合と酸化の両方を可能にする。チャンネルには SiN-Al プレートでキャップされ、その内側の SiN 部位には触媒としてはたらく白金の薄層が沈着されている。マイクロリアクターを使用することにより、発火相がないこと、反応の起こる場所が極めて局在化していること、チャンネル壁及びシリコンウェハー全体は室温のままであることなどが明らかになった。

また九大の草壁、諸岡⁵⁾らはマイクロリアクターを作製し、ベンゼンの水素化反応を行った。シリコン基板を酸化して表面に SiO_2 の層を形成し、フォトリソグラフィによりシリコン基板上に SiO_2 のマスクパターンを形成してウェットエッチングによって流路を作製した。流路を加熱部と反応部に分け、反応部にはスパッタリングによって $500 \mu\text{m}$ の Pt 層を形成し、これを触媒として用いている。自己加熱用のヒーターを基板の裏側に設置し、ガス供給口であるステンレス管を基板に接続して基板の上下をガラス板で陽極接合してリアクターを作製している。反応を行った結果、マイクロリアクターの出口ではベンゼンとシクロヘキサンが検出され、シクロヘキセンは検出されなかった。

Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) の Robert S. Wegeng、Larry R. Pederson⁶⁾らは、燃料電池用のコンパクト型の水素供給装置としてマイクロチャンネルを利用した、熱交換器、反応器及び分離器を開発している。これまでに 4 つの水蒸気改質装置及び 24 以上の熱交換器を配備したマイクロチャンネルを利用した水蒸気改質装置システムを用いて実験を行い、高いエネルギー効率を得ている。

また PNNL の Jamelyn D. Holladay、Evan O. Jones⁷⁾らは、メタノールを用いた燃料改質装置システムを設計し、作製している。燃料としてメタノールを用いると 9% の高効率で 200 mW_t の水素が生成した。このシステムでは、反応したメタノール量 1 mol に対し、 3 mol の水素が生成するといった理想的な反応率を達成したと報告されている。

Hao Ge、Guangwen Chen、Quan Yuan、Hengqiang Li²⁵⁾らは、マイクロリアクターを利用した V/Ti 酸化触媒によるガス相のトルエンの部分酸化反応を報告している。物質移動、熱移動が効率良く行われ、炭化水素の部分酸化反応の障壁となるホットスポットの発生を抑制することができ、高収率を達成した

と述べている。

カシオ計算機²⁶⁾は半導体技術を活用し、燃料電池に送り込む水素を生成するメタノール改質用の多層マイクロリアクターの作製を試みた。このマイクロリアクターは4つのユニット、メタノール改質部、CO 除去部、2つの酸化器から構成される。シリコンウェハー上に形成し触媒を通して化学反応を行い、水素ガスを98%以上の変換効率で生成し超小型化する事に成功した。

京都大学の前ら²⁷⁾はマイクロリアクターでチタニアナノ粒子の製造を試みた。マイクロリアクター内の流れが層流であることを利用している。入り口管の直径の長さを変化させることで40～150nmの範囲で粒子サイズをコントロールでき、また球状のナノ粒子が作製できたと報告している。

マイクロリアクターを利用した化学分野での応用は多く、種々の反応が提案されているので、例をいくつか抽出、整理して表1に示す

表1 マイクロリアクターを用いた化学反応の研究例。¹⁶⁾

分 野	構造体	応用例
反応器	リソグラフによる製造 高速評価用反応器	硝子製マイクロ反応器 High Throughput Experimentation用反応器 (コンビナトリアル化学対応)
生化学分野	バイオ関連 マイクロ反応器	PCR (Polymerase Chain Reaction)用の高速サーマルサイクラー DNA鎖の特定部分の選択的コピー増幅技術 Northrup (LLNL (Lawrence Livermore Nat. Lab.)) Manz (Imperial College) キャピラリー電気泳動チップ(CEチップ)を組み合わせた研究 Northrup (LLNL)/ Mathies (UC Berkeley) Ramsey (Oakridge Nat. Lab.) 免疫分析、アレルギー分析、抗体・抗原反応 北森(東大)らの研究
合成化学 分 野	化学合成用 マイクロ反応器	マイクロ高効率熱交換器 (Karlsruhe) 25,000W/m ² K メタノール改質、メタン部分酸化による水素製造 IMM Mainz/ BASFの共同開発マイクロ反応器 ビタミン前駆体の合成 各種有機合成反応への応用 分離膜併用型反応器 有害物質の安全生産への応用
分析分野	アミノ酸、タンパク質 mTAS金属分析	アミノ酸、タンパク質の分析 Integrated Microanalytical Technology

2-2.3 マイクロリアクターの製作技術

2-2.3-1 加工技術^{1) 8)}

化学反応・合成用途へのマイクロリアクターの応用に関しては耐熱、耐圧性が要求される。マイクロ加工の要素技術は、

- (1) フォトリソグラフィ技術によるパターン転写技術
- (2) エッチング（削る）技術
- (3) 薄膜形成技術
- (4) 接合技術
- (5) 剥離技術

と大きく分類できる。マイクロ加工技術全体の概要を表 2⁸⁾ に示す。

表 2 マイクロ加工技術の集約

要 素	技 術		特 徴
フォトリソグラフィ	露 光	密着露光(等倍転写)	～3 μm まで
		縮小投影	水銀ランプ光源 ～0.5 μm まで
			エキシマレーザ光源 ～0.07 μm まで (位相変調併用)
		電子線描画	20nm 程度まで可
		LIGA	高アスペクト比、立体構造形成可能
	レジスト	ポジ型	高解像度 耐ドライエッチ性良
エッチング	ドライエッチ	プラズマエッチング	↓ 方向性大
		反応性イオンエッチング(RIE)	
		高密度プラズマエッチング	
	ウエットエッチ	等方性	材料選択性を大きくできる
		結晶異方性	Si のアルカリエッチで(111)面でエッチストップ
		ドーピングによる選択性制御	高濃度 B ドープでエッチストップ
	CMP		平坦化に有効 エッチングしにくい金属のパターン形成
	陽極化成/エッチ		ドーピングによる制御で立体構造 ウエハの貫通加工も可
	(スタンプ成形)		有機物の構造形成 ナノメートル加工も可
成 膜	PVD	真空蒸着	↓ ステップカバ レッジ良
		スパッタ	
	CVD	プラズマ	
		熱反応	
接 合	直接接合	金属間接合 Si fusion bond	ほとんどの金属同士 Si/Si, Si/SiO ₂ など
	陽極接合		Si/ガラス、金属/ガラス パターン化した金属薄膜も可
剥 離	水素の利用	ボイドカット	SOI ウエハの製造 MEMS にも応用化
		SUFTLA	エキシマレーザ加熱による水素バブル形成
	ポーラス Si の利用		SOI ウエハの製造

フォトリソグラフィ

フォトリソグラフィはフォトマスクと呼ばれる原画を描いたガラ乾板を用意し、そのパターンを紫外線で露光、転写する方法が通常用いられる。フォトマスクは現在では、電子線絵画を使って作成する方法が多用されている。

パターンを転写する場合の解像度は露光に使用する紫外線の波長が短くなるほど向上する。

フォトレジストの厚さは、薄い方が高い解像度が得られる。一方で、マイクロ構造を作るためには、逆に厚いフォトレジストを必要とする場合もある。その場合には、メッキ用として開発されているフォトレジストを使うと、厚さ数十ミクロン以上のレジストパターンをつくることができる。

エッチング技術

大きくはプラズマを利用するドライエッチングとアルカリ溶液を利用してSiをエッチングするウェットエッチングに分類される。一般にウェットエッチングの方がエッチング速度が大きい。一方最近では高密度プラズマ技術の発展が著しく、ドライエッチングでもかなりの高速化が達成されている。

以下にリアクター製作に用いられる加工技術の例を示す。

①. LIGA 技術

光源にシンクロトロン放射光（使用波長 0.2~0.6nm）を用い、Polymethyl Methacrylate (PMMA)をレジストに用いる。レジスト膜厚は 1mm 程度まで厚くすることができ、アスペクト比の高い微細な加工が可能である。露光・現像後作成したパターンに電解メッキを施し、金属製の鋳型を作り、モールドでプラスチック、金属、セラミックの構造体を製作する。

②. Deep RIE によるシリコンの高アスペクト比加工

Reactive Ion Etching (RIE) を発展させ、シリコンの高アスペクト比加工が研究されている。RIE 自体は等方性のエッチングであるが、 BCl_3 等の塩素ガスを断続的に深さ方向にバイアスを掛けて流すことにより、表面に被覆した不純物を効率的に除去して深さ方向のエッチングを促進させる。元々は、IC プロセスのトレンチ形成を目的に始められたが、色々な分野への応用が検討されている。

③. レーザー加工

エキシマレーザーによるレーザーアブレーションによる加工は、レーザーのエネルギーを上げれば金属やガラスの加工にも利用することができる。またポリカーボネイトやポリイミドなどのプラスチックの加工にも適している。ガラス、金属加工には 193nm の ArF、プラスチックの加工には 248nm の KrF を用いることが多い。炭酸ガスレーザーや YAG レーザーによる溶融蒸発加工に比べ、分子の結合を切る作用を主に使っているので加工端部の盛り上がりが少ない、きれいな加工ができることが特徴である。

その他にも Hot Emboss 加工、イオンビーム加工といった加工技術がある。

2-2. 3-2 接合技術^{1) 8)}

マイクロリアクターを構成する部品を組み立てる手法の一つとして接合技術がある。マイクロリアクターの場合、その母材はシリコン、ガラス、セラミック、金属、プラスチックなどからなり、それぞれに応じたマイクロマシニングにより加工された微小構造体を有する部品から構成される。したがって、これらの部品の組み立てに際しては、高温加熱による材料の変質や変形による微小構造体の破壊を伴わない、精密な接合方法が望まれる。以下に微小構造体の組み立てに適した接合方法について示す。

①. シリコン直接接合

シリコン直接接合ではシリコンウェハーを洗浄して表面の活性化処理を行うことにより、ウェハー表面に OH 基を形成し、このウェハー表面同士を接触させることにより OH 基同士が水素結合を起こしてウェハーは室温で密着する。密着したウェハーを 1370K 前後で熱処理することにより、脱水縮合反応を経て最終的にシリコン同士の結合に至る。

この接合の特徴には、(a)シリコン同士の直接接合が可能、(b)ウェハーの密着に加圧が不要、(c)大気中でのプロセスである、といったものが挙げられる。これにより、シリコンが母材であるため、ドライまたはウェットプロセスにより微細加工を施すことが可能であり、直接接合により複雑な微細構造体を得ることができる。

②. 陽極接合

陽極接合は図 3 のように、Si を陽極として加熱しながら電界を加え、ガラス中の不純物によるイオンを電界で移動させ、その結果 Si とガラス間に作用する静電力によって化学結合を支援するものである。シリコンとガラスを重ね合わせて、加熱した状態で、ガラス側に数百 V の負電圧を印加すると、ガラス内のアルカリイオンが電界によって移動するため界面近傍に空間電荷層が形成され、ガラスとシリコンの間に静電引力が生じる。この静電引力によってガラスとシリコンが引き寄せられることによりギャップが小さくなる。すると静電容量が大きくなり、充電電流が流れると共に空間電荷層が広がり、電圧も増加して静電引力はさらに強くなる。最終的にはガラスとシリコンは密着し、印加電圧はすべて空間電荷層にかかり静電引力は最大となる。そして空間電荷層の拡大は止まり、電流は流れなくなる。接合界面では空間電荷層の酸素イオンの一部が強電界によって移動し、界面でシリコンとガラスの酸素が共有結合していると考えられている。したがって、石英のように不純物量の小さな材料はこの方法では接合できない。多くの金属材料とガラスを接合させることができる。電圧は 200~1000 V、温度は 200~500℃で行うことが多い。Si に対しては、パイレックスガラスが最も多く用いられている。

この接合の特徴には、

- (a) ガラスとシリコンの直接接合が可能
- (b) ガラスとシリコンの密着に加圧が不要
- (c) 大気中でのプロセスである

といったものが挙げられる。これにより、母材のシリコン側に微細加工を施すことが可能であり、またガラス側からの内部観察が容易な構造を得ることができる。

接合を成功させるための要点を以下に示す。

- 金属からガラスに電荷担体（キャリア）を注入しない。
- 表面は清浄でダストフリーである。
- 表面の粗さは1ミクロン以内である
- 接合温度までの範囲で線熱膨張係数ができるだけ近い、もしそうでないと、接合時間が経過するにしたがって、クラックが成長する。

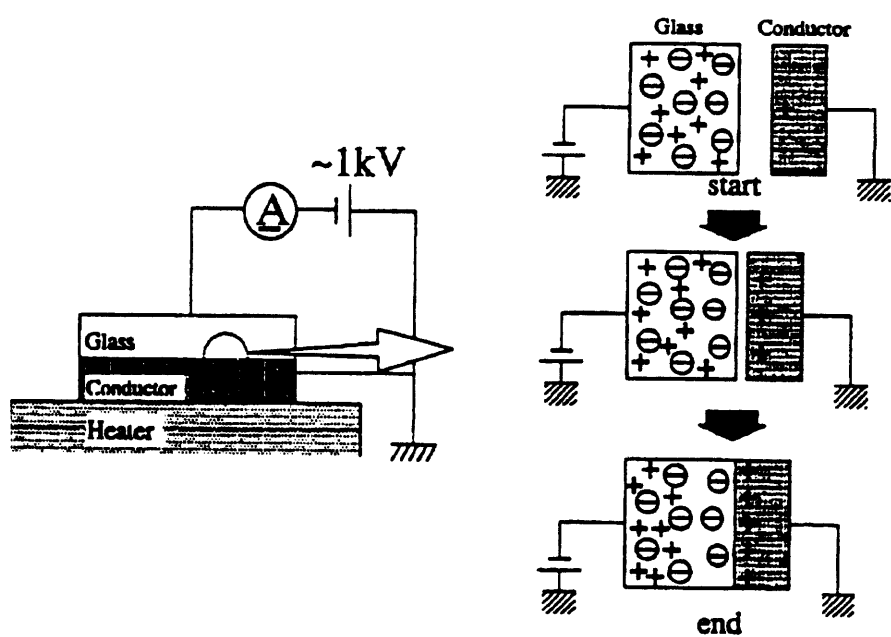


図 3 陽極接合の概念図

2-3 実 験

2-3. 1 マイクロリアクターの作製

2-3. 1-1 マイクロリアクターの作製方法

マイクロチャンネルは微細加工によって作製する^{9) 10) 11)}。

大気雰囲気下、電気炉で 1000℃で 6 時間焼成し、表面に SiO₂ 酸化膜を形成したシリコン基板の上面に、フォトレジストを塗布する。フォトマスクとしてチャンネルパターンを描写したフィルムを被せ、紫外線照射による露光および現像を行う。露光されなかったチャンネルパターン部分の SiO₂ を HF-NH₄F 混合水溶液のエッチング液に浸して除去し、さらに露出したシリコンを 90℃の湯浴中で 25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液 (TMAH) に浸してエッチングを行うことにより基盤上にパターン通りのチャンネルが形成される。形成した流路壁に触媒成分を担持させる。シリコン基板の入り口と出口に相当する位置に穴を開けたガラス板を陽極接合により接着してふたをして、穴にはステンレス管をとりつけてリアクターが完成する。マイクロチャンネルの作成工程を図 4 に、マイクロリアクター製作の概要図を図 5 に示す。

使用試薬は以下の通りである。

塩酸	特級	和光純薬工業(株)
硝酸	特級	和光純薬工業(株)
硫酸	特級	和光純薬工業(株)
過酸化水素水	特級	和光純薬工業(株)
フッ化水素酸	特級	和光純薬工業(株)
25%テトラメチルアンモニウム		
ヒドロキシド溶液 (TMAH)	精密分析用	和光純薬工業(株)
EPPR 型ネガ型フォトレジスト	業務用	東京応化工業
EPPR 型現像液	業務用	東京応化工業
EPPR 型リンス液	業務用	東京応化工業
EPPR 型剥離液	業務用	東京応化工業

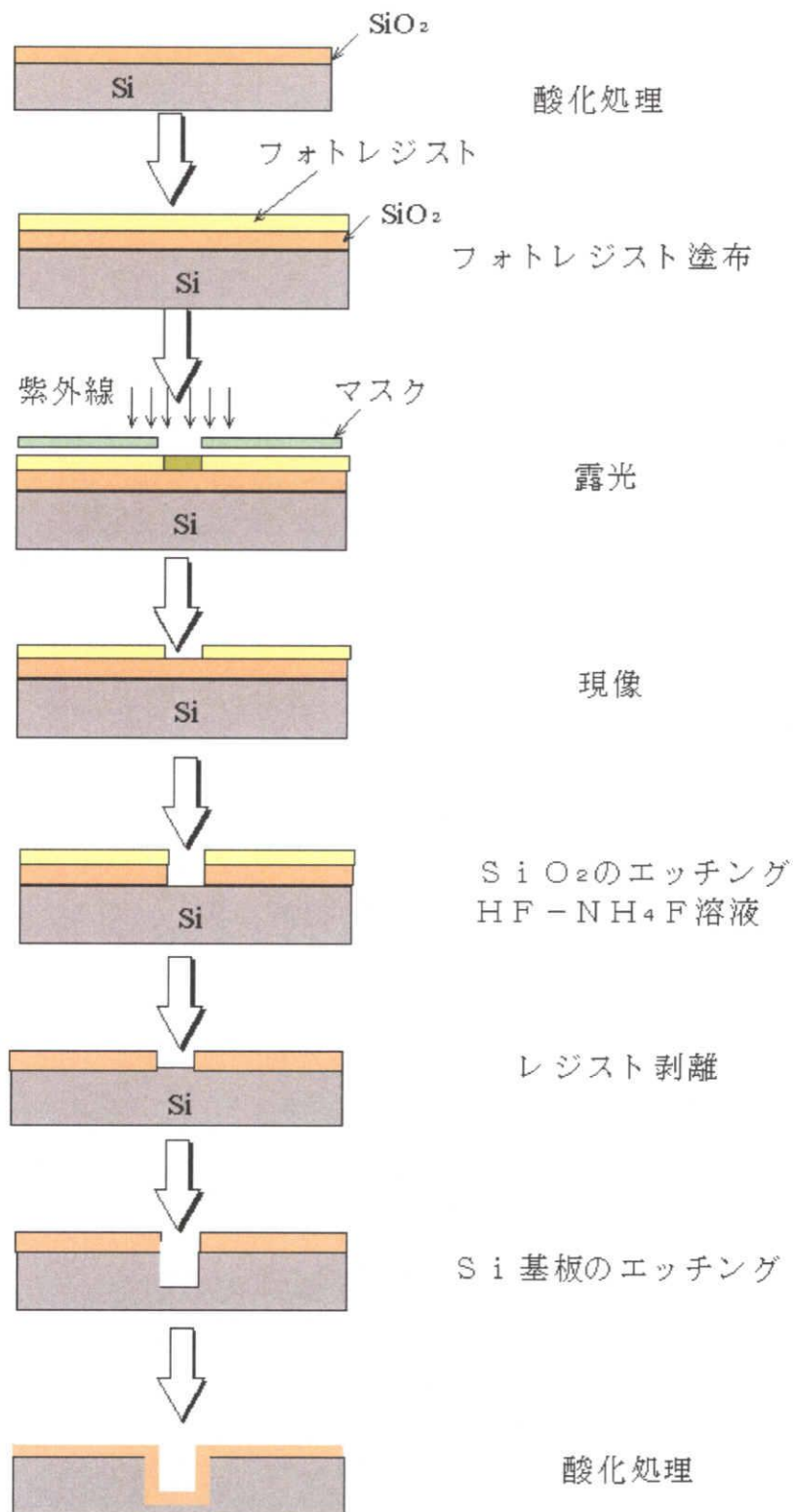


図4 マイクロチャンネル作成行程

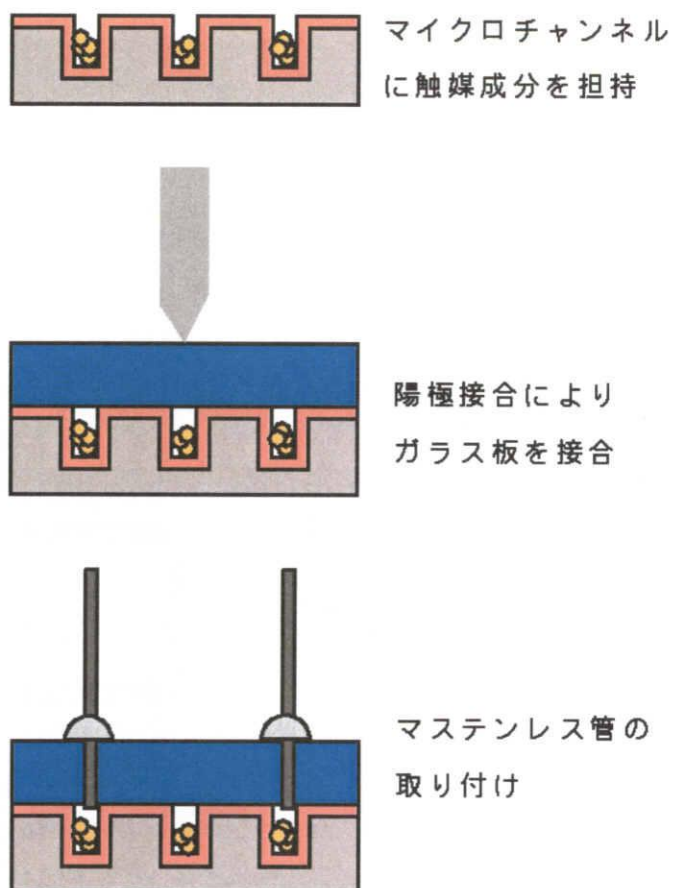


図5 マイクロリアクター製作の概要図

2-3. 1-2 フォトリソグラフィーによるマイクロチャンネルの作成

フォトリソグラフィーによる方法で、実際に下記の手順で作成した。

(1) マスクの作成

- ①図6、図7、図8のようなリアクター図をパソコンで作成し、A3用紙にプリントアウトしたものをカメラを用い、白黒フィルムに撮影した。
- ②現像したネガを切り取り、ガラス板に接着剤を用いて貼り付け、フォトリソグラフィーに用いるマスクとした

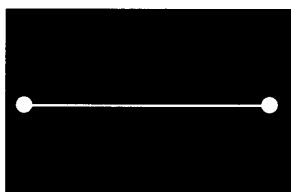


図6 リアクター図 (1)

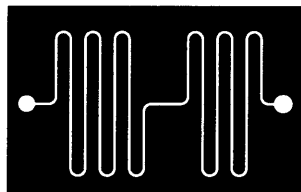


図7 リアクター図 (2)

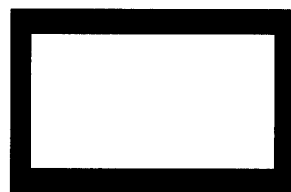


図8 リアクター図 (3)

- (2) ウェハーを 1000℃に設定した炉の中に六時間入れ、ウェハー表面に SiO_2 酸化膜を作製。

・フォトリソグラフィーの行程

- (3)、(4) の行程は先端技術共同研究センタークリーンルームで行った。

(3) ウェハー洗浄

- ①沸騰した王水 ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$) の入ったビーカー内にシリコンウェハーを 10 分間浸漬。
- ②取り出して 10 分間超純水で洗浄。
- ③沸騰した $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 3$ の溶液の入ったビーカー内にシリコンウェハーを 10 分間浸漬。
- ④取り出して 10 分間超純水で洗浄。
- ⑤窒素ガンで水分を除去。

(4) レジスト塗布及びマスクパターンの転写

- ①150℃に設定しベーク炉中でシリコンウェハーを 10 分間乾燥。
- ②スピナーによりレジストを塗布。
- ③80℃に設定したベーク炉に 20 分入れてプリベーク。
- ④露光装置 (マスクアライナー) にシリコンウェハーとマスクをセットし、10 秒間紫外線を照射して露光。
- ⑤現像液に 2 分間浸した後、リンス液に 30 秒間浸してすすぎを行った。
- ⑥窒素ガンで表面の液を除去した後、110℃に設定した炉に入れて 20 分間ベーク。

(5) エッチング

- ①HF-NH₄F 混合水溶液で7分間、流路部分のSiO₂をエッチング。
- ②アセトンで洗浄。
- ③90℃の湯浴中で25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液 (TMAH) を用いて40時間エッチング。

ここまでの行程で流路深さ約80 μm、流路幅300 μmのシリコンウェハーができた。
上記のマスクで作成したマイクロチャンネルを図9、図10、図11に示す。



図9 作成したマイクロチャンネル (1)

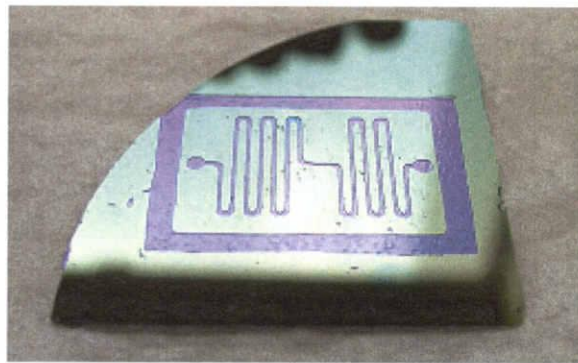


図10 作成したマイクロチャンネル (2)



図11 作成したマイクロチャンネル (3)

2-3. 1-3 陽極接合の実施

マイクロチャンネルを製作したシリコンウェハーにカバーとしてパイレックスガラスを陽極接合した。

- ①ウェハー、パイレックスガラスを純粋で超音波洗浄
- ②ウェハーとパイレックスガラスの間に水を入れたまま陽極接合の装置の板上にセット

- ③電極の先をパイレックスガラスに乗せ、保温するためカオウールでまわりを覆う
- ④400℃まで温度を上げる
- ⑤1000Vの電圧を一時間印加

作製した装置図を以下に示す。

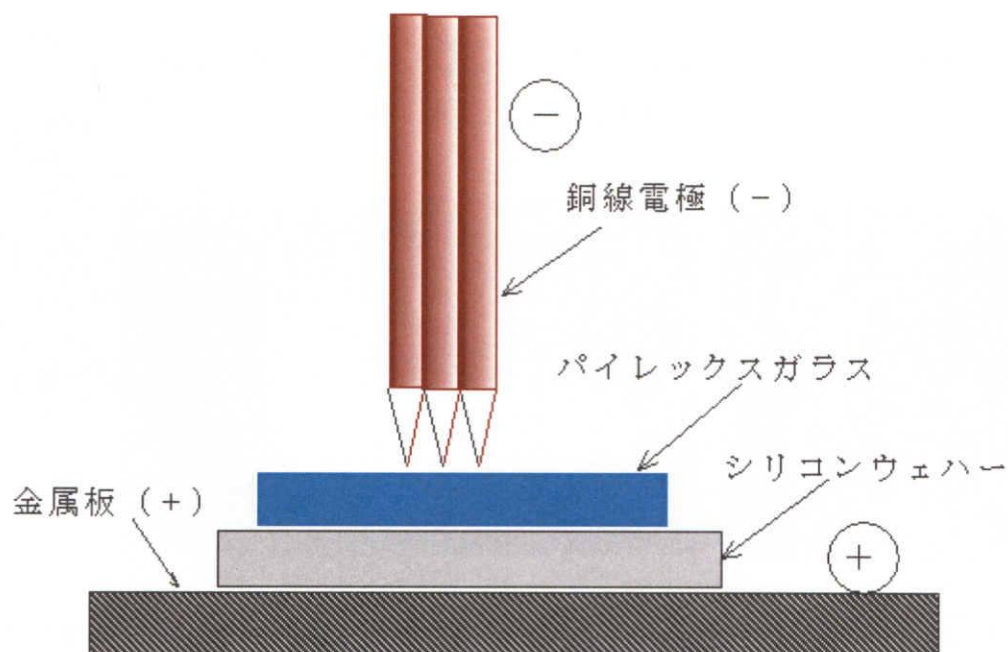


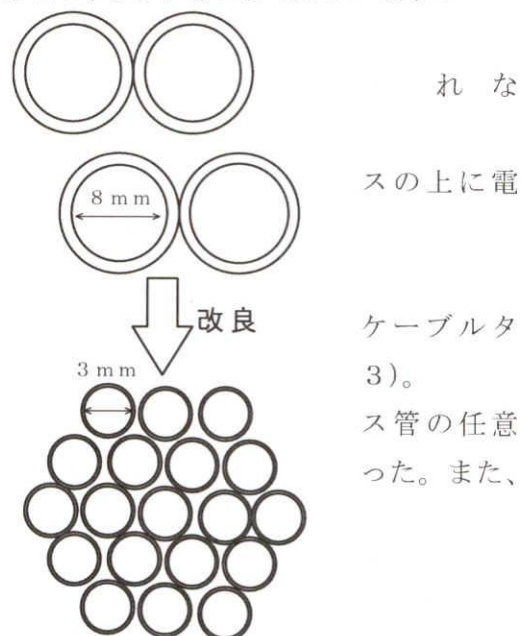
図12 陽極接合の装置図

陽極接合装置の装置に以下のような問題点があった。

- ・ 電極が4つまでしか使えない。しかも電極間の距離は離れており4つ電極を小さなパイレックスガラスの上にちょうど置くのが難しい。
- ・ 電極の位置を自由に動かし辛いので基板を動かさないといけない、そうすることでガラスとウェハの位置がずれてしまうのでセットするのが困難である。
- ・ 電極の数が少ないと図14のように電極付近しか接合されない。

これらの問題を解決するため電極の数を増やし、また、ガラスを置きやすく装置を改良した。

これまではガラス管を二本ずつクランプで保持していたが、手で縛ってある19本のガラス管をクランプで保持した（図1）。この改良で、ガラス管はしっかり固定され、19本あるガラス管の穴に電極を入れることが可能となり、セッティングが楽にな



電極を多く置くことができるようになった。図15に電極を6本のせた図を示す。

図13 上から見た電極
を入れるガラス管



図14 改良した陽極接合装置図

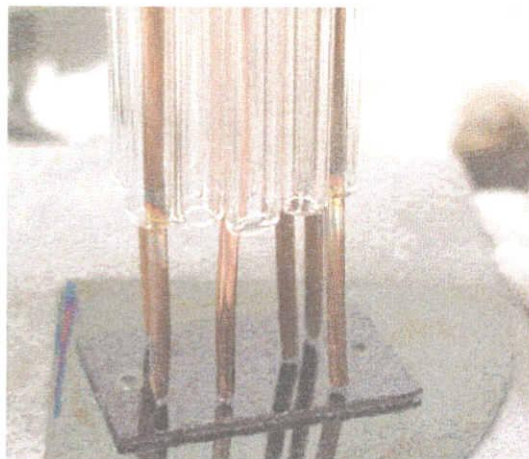


図15 電極を6つのせた写真

パイレックスガラスを陽極接合した写真を図16に示す。



図16 パイレックスガラス陽極接合後の様子

2-3. 1-4 ステンレス管の取り付け

シリコン基板とパイレックスガラスを接合したものに、原料ガスの供給口としてステンレス管（内径 250 μm ）をセラミック系の接着剤（アロンセラミック 東亜合成）を用いて接着した。シリコン基板とパイ

レックスガラスとの気密性に関しては、内圧を加えて確認した。これでマイクロリアクターは完成した。作製されたマイクロリアクターを図17に示す。

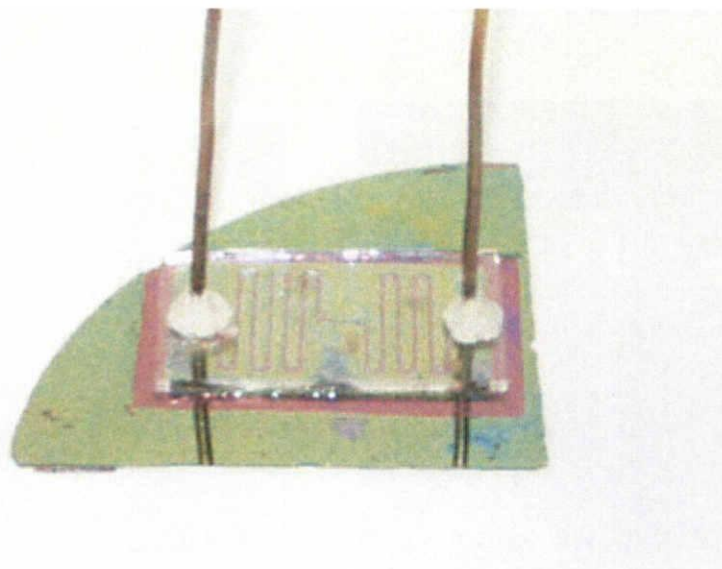


図17 作製したマイクロリアクター

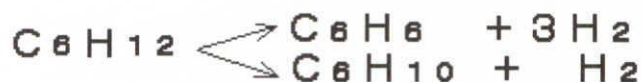
2-3.2 反応試験

2-3.2-1 実験目的

マイクロリアクターを触媒反応に利用する場合、チャンネル壁を触媒担体に利用するなど、チャンネルの特徴を活かした触媒調製が望まれる。

本研究はシリコンを基板とする気相反応用のマイクロリアクターの流路構造内部に直接触媒活性点を構築する検討の一環である。すでにシリコン壁の前処理が触媒活性に影響を与える可能性を指摘した¹⁸⁾。そこで白金をミスト熱分解法¹⁹⁾で担持し、担体であるシリコン基板の酸化処理条件による活性への影響を検討した。

モデル反応としてシクロヘキサンの脱水素反応を取り上げた。 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液をシリコン基板上に作成した触媒担体上に、ミスト熱分解法で担持して触媒活性を比較した。



2-3.2-2 反応装置

本研究で製作した実験装置を図18に示す。

この反応器の特徴を以下に示す。

常温（約288K）でキャリア N_2 を供給することでシクロヘキサンは飽和器によって飽和蒸気となる。278Kに保ってあるコンデンサーを通すことによりシクロヘキサンが278Kで飽和したとする。このときシクロヘキサンの供給濃度を 0.99mol/m^3 と一定にできる。

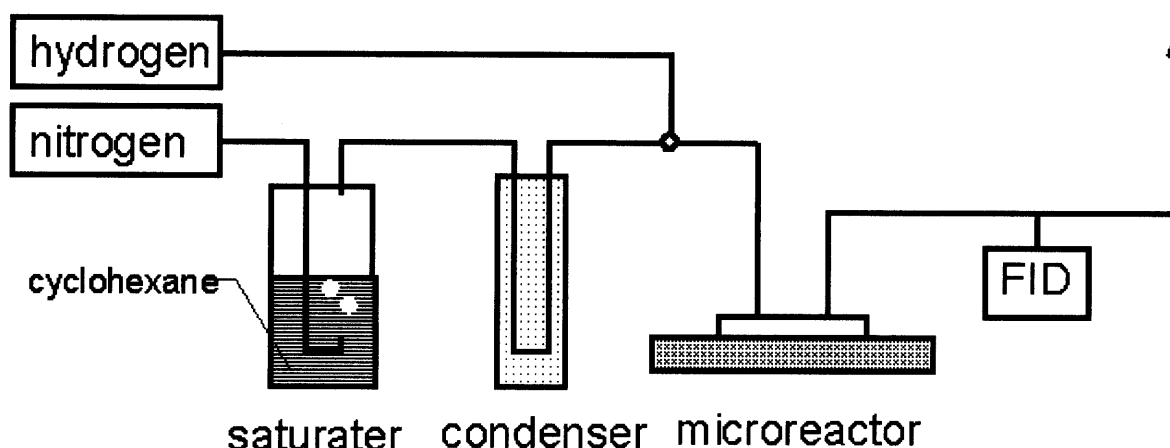


図 1 8 実験装置図

2-3. 2-3 触媒調製

実験操作を以下に示す。

1. マイクロチャンネルを作製する。(3.2 参照)
2. チャンネル壁を 1273K に設定した炉で酸化処理し SiO_2 担体を作製する。酸化処理時間は 0,3,6,9,12,24 時間のものを作製した。
3. 成した担体上に白金をミスト熱分解法で担持する。

触媒成分である Pt を含む $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（濃度 0.012mol-Pt/l）

を超音波振動子によりミスト状にし、それをヒーターにより加熱されたシリコン基板上に噴霧し、乾燥させることで Pt を担持した。その際、マイクロチャンネル周囲の陽極接合する部分に Pt が付着しないようカバーで覆った。間欠タイマーを用い、ミストの噴霧と乾燥を交互に行う非定常操作を行った。ミスト法装置の概略図及び操作条件を図 19 に示す。

4. パイレックスガラス板をウェハーに陽極接合。(3.3 参照)
5. テンレス管を取り付ける。(3.4 参照)
6. 常温で 1 時間 N_2 を流し系をパージする。
7. ガスを水素に切り替え、水素雰囲気下で前処理を 773K で 5 時間行う。
8. 再びガス N_2 に切り替え、系を 1 時間 N_2 でパージを行いながら反応温度 723K まで冷却する。
9. N_2 を飽和器に送り、シクロヘキサンを反応管に送入し流通式で反応実験を行う。
10. 15 分おきにサンプルを採取し GC に注入して分析を行う。
11. シクロヘキサンとベンゼンの分析には FID ガスクロマトグラフで行う。

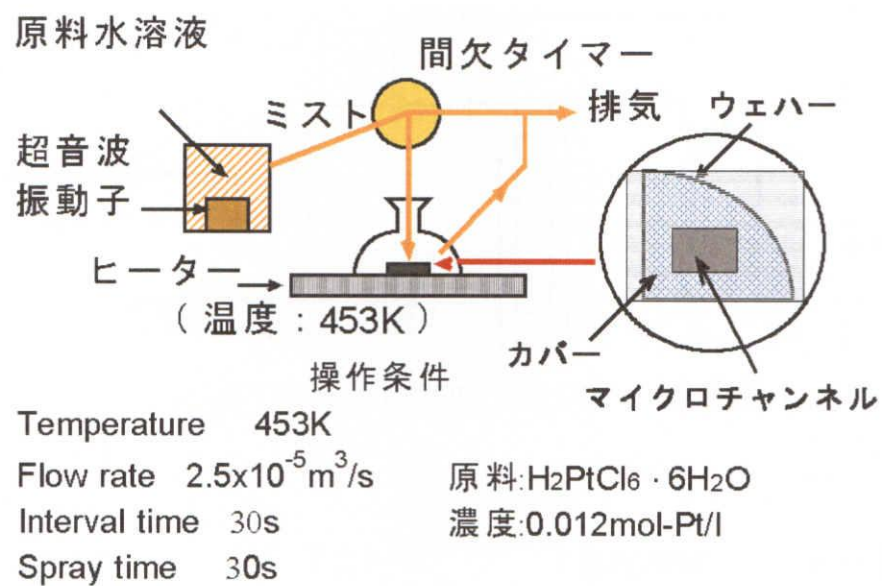


図 19 ミスト法装置の概略図及び操作条件

2-3. 2-4 反応条件

シクロヘキサン脱水素反応実験の標準実験条件を以下に示す。

反応温度	723K
前処理温度	773K
前処理時間	5 時間
パージ時間	1 時間
C_6H_{12} の供給濃度	0.99 mol/m^3
N_2 供給ガス流量	$8.30 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ (パージ)
H_2 供給ガス流量	$6.60 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$
N_2 供給ガス流量	$4.12 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$
C_6H_{12} 流量 F_{A0}	$4.08 \times 10^{-8} \text{ mol/s}$

ガスクロマトグラフの分析条件は次のように設定した。

キャリアーガス	He
カラム	HP-INOWAX
カラム温度	50°C

INJECT 温度	180℃
DETECT 温度	200℃

マイクロリアクタの寸法は以下の通りである。

長方形型マイクロリアクタ



チャンネル 縦：14 mm 横：25 mm 深さ：80 μ m
 内容積 28.0 μ l

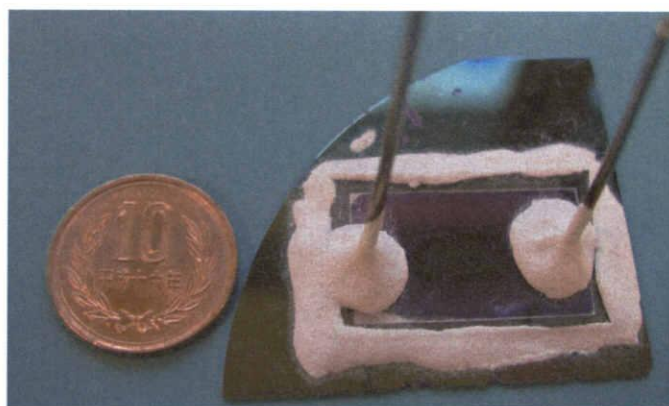


図 20 作成したマイクロリアクター

2-3. 2-5 計算方法

反応率

出口成分ではシクロヘキサン、ベンゼン、プロピレン、シクロヘキセンが検出された。そこで反応率を以下のように計算した。

$$\text{反応率} = 100 - \{ (C_6H_{12}) / (C_6H_{10} + 1/2 C_3H_6 + C_6H_6 + C_6H_{12}) \}$$

平衡定数

反応温度 T_{REAK} における平衡定数 K_P は以下の式^{1,2)} で求めた。

$$K_P = \exp\{(-26490/T_{REA}) + 82.2\}$$

平衡反応率

平衡反応率 $X_{A,eq}$ は次式¹³⁾より試誤法で求めた。

$$K_P = 27 X_{A,eq}^4 P_T^3 / \{(1 - X_{A,eq})(1 + \alpha + 3 X_{A,eq})\}$$

ここで全圧 $P_T = 101.3 \text{ kPa}$

シクロヘキサンの希釈率 $\alpha = 760 / P_{SAT}$

5°Cにおける原料シクロヘキサンの飽和蒸気圧 P_{SAT} は $31.6 \text{ mm Hg}^{14)}$

計算した結果を図 21 に示す。

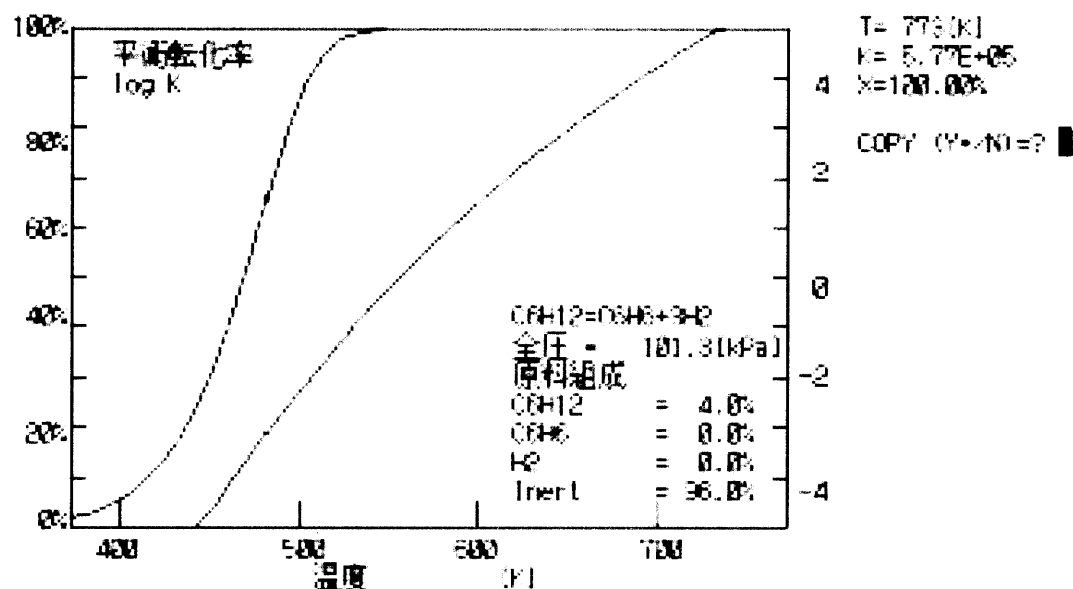


図 21 平衡反応率

2-3. 2-6 酸化膜

マイクロチャンネルに Pt を担持するにあたり、酸化処理を行わない未処理のシリコンマイクロチャンネル及び酸化処理を施したシリカマイクロチャンネルを用いた。この際のマイクロチャンネルの処理は温度 1273K で、処理時間は 0h, 3h, 6h, 9h, 12h, 24h とし、処理時間によって SiO_2 層の厚みを調節することを目的とした。これにより 6 時間の処理で約 $0.2 \mu\text{m}$ 、24 時間の酸化処理で約 $0.4 \mu\text{m}$ の SiO_2 層が形成された²⁰⁾。 SiO_2 層の厚みの測定には理工科学総合研究センター高井研究室の ellipsometer を用いた。図 21 に酸素酸化における酸化処理時間と形成される酸化膜厚の関係²¹⁾を示す。酸化条件が空気酸化と純酸素酸化で異なるが、実際に測定した SiO_2 層の厚みはおよそ図 22 の曲線を反映していると考えられる。

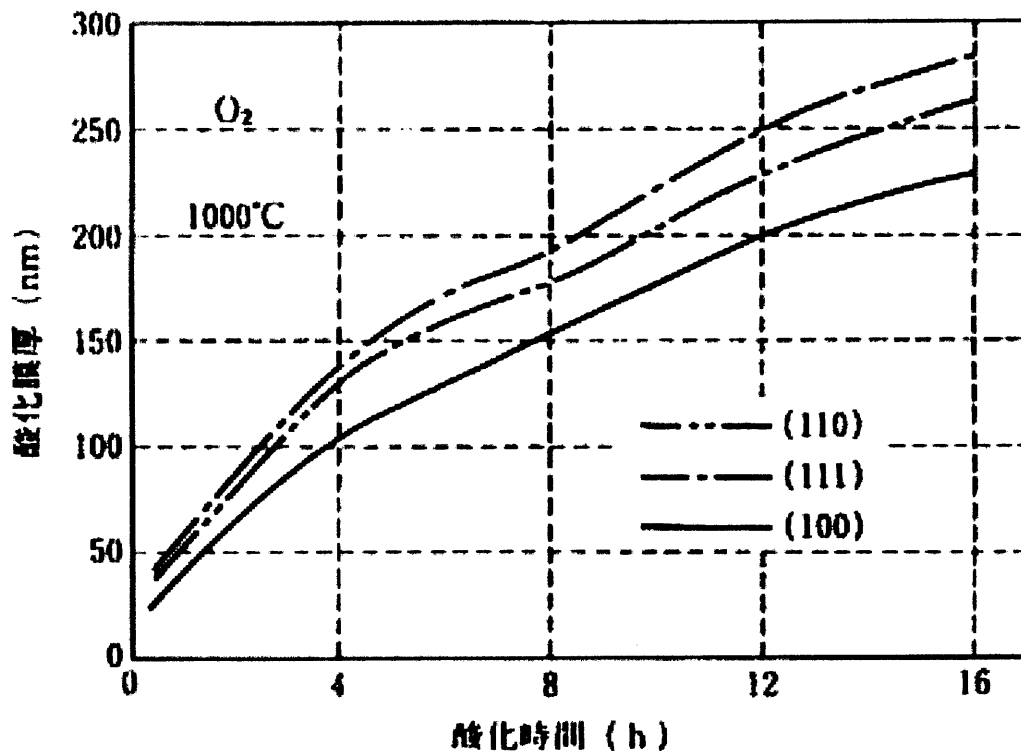


図 22 酸化処理時間と形成される酸化膜厚の関係

2-4 結果と考察

2-4. 1 ミスト熱分解法で白金担持調製した触媒の活性

各酸化処理時間に対する反応率と選択率の時間変化を図 23～図 34 に示す。

未処理のシリコンマイクロチャンネルに Pt を担持した触媒を用いて行った反応結果の反応率を図 23 に、選択率を図 24 に示す。酸化処理時間 0 時間の触媒は、活性はきわめて低いものの時間経過に対して一定の反応率を示し、反応初期に示した 0.01% の値で安定していた。選択率についても一定でプロピレンが生成し、シクロヘキセン、ベンゼンは生成しなかった。

3 時間酸化処理を施したシリカマイクロチャンネルを用いて行った反応結果の反応率を図 25 に、選択率を図 26 に示す。3 時間酸化処理を施し Pt 担持させた触媒は、反応開始当初は約 5% あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 2.8% で安定した。また、選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は約 90% であったが時間経過とともに徐々に低下し、約 85% で安定した。シクロヘキセンの

選択率は反応開始当初約 6%と低かったが安定活性では約 11%となった。一方、反応開始当初からプロピレンの選択率は約 4%と安定して生成した。

6 時間酸化処理を施したシリカマイクロチャンネルを用いて行った反応結果の反応率を図 27 に、選択率を図 28 に示す。6 時間酸化処理を施し Pt 担持させた触媒は、反応開始当初は約 4%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 3.2%で安定した。3 時間酸化処理を施し Pt 担持させた触媒と同様に選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は約 90%であったが時間経過とともに徐々に低下し、約 85%で安定した。シクロヘキセンの選択率は反応開始当初約 6%と低かったが安定活性では約 11%となった。一方、反応開始当初からプロピレンの選択率は約 4%と安定して生成した。

9 時間酸化処理を施したシリカマイクロチャンネルを用いて行った反応結果の反応率を図 29 に、選択率を図 30 に示す。9 時間酸化処理を施し Pt 担持させた触媒は、反応開始当初は約 1%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 0.5%で安定した。選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は約 60%であったが徐々に低下し、安定活性において約 25%となった。シクロヘキセンの選択率は反応開始当初約 30%とであったが時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 25%となった。プロピレンの選択率も同様に反応開始当初約 8%であった選択率は時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 16%となった。

12 時間酸化処理を施したシリカマイクロチャンネルを用いて行った反応結果の反応率を図 31 に、選択率を図 32 に示す。12 時間酸化処理を施し Pt 担持させた触媒は、反応開始 15 分後の流れが安定になった時点で約 24%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 1.5%で安定した。選択率では、反応開始 15 分後の流れが安定になった時点でベンゼンの選択率は約 20%であったが徐々に増加し、安定活性において約 35%となった。シクロヘキセンの選択率は反応開始当初約 80%であったが時間の経過とともに低下し、安定活性において約 70%となった。プロピレンの選択率は反応開始当初約 1%であった選択率は時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 5%となった。

24 時間酸化処理を施したシリカマイクロチャンネルを用いて行った反応結果の反応率を図 33 に、選択率を図 34 に示す。24 時間酸化処理を施し Pt 担持させた触媒は、反応開始 15 分後の流れが安定になった時点で約 20%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 1%で安定した。選択率では、当初ベンゼンの選択率は約 70%であったが徐々に低下し、安定活性において約 30%となった。シクロヘキセンの選択率は反応開始当初約 20%とであったが時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 60%となった。プロピレンの選択率も同様に反応開始当初約 1%であった選択率は時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 10%となった。

図 35 に 150 分経過後の安定活性時の酸化処理時間による活性の比較を示す。酸化時間

0h ではほとんど活性を示さなかったが、酸化時間 3h となると活性が高くなり、6h で最も活性が高くなった。これ以上酸化すると活性は低下した。こうした傾向はプロパン脱水素によるプロピレン生成⁹⁾ (図 36) と同様であった。

図 37 に 150 分経過後の安定活性時の酸化条件による収率の比較を、図 38 に 150 分経過後の安定活性時の酸化処理時間による選択率の比較を示す。図 37、図 38 とともに活性の高い酸化時間 3h、6h のときはベンゼンが多く生成し、シクロヘキセンは酸化時間の増加により収率と選択率は上昇した。一方プロピレンは酸化時間の増加により収率は小さくなったが選択率は大きくなった。

これらの結果、担体のシリコン基板の酸化処理条件によって活性や収率が変化することが分かつ

た。酸化時間に比例して酸化物層の厚みが増大するが、シリコン基板とその上のシリカ層の相互作用により担体としての電子状態が変化し、白金の触媒特性になんらかの影響を及ぼしたのではないかと考えられる。

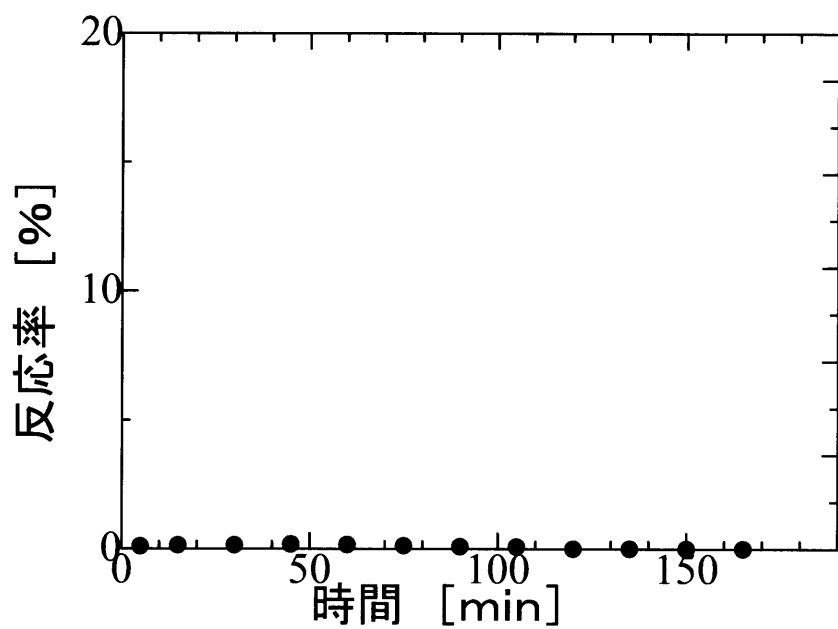


図23 Pt/Si ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の反応率

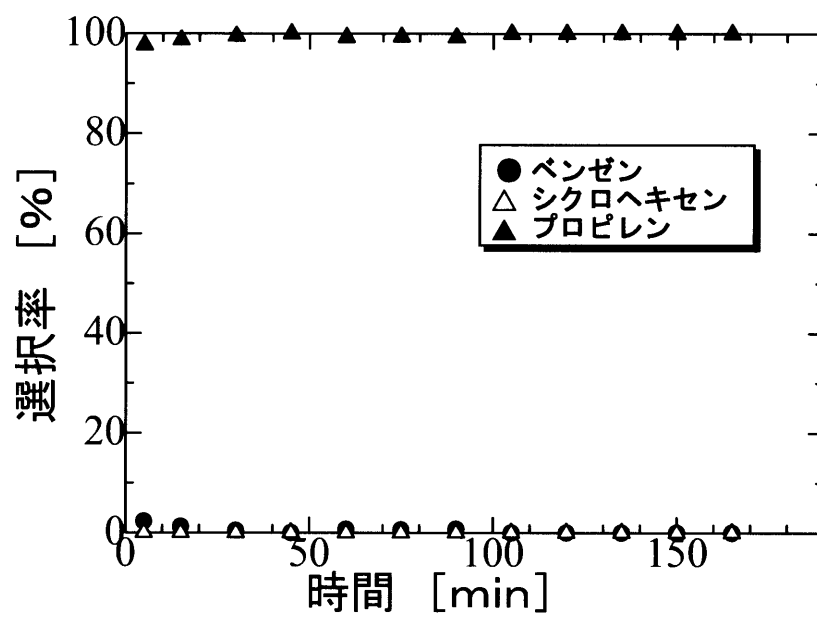


図24 Pt/Si ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ(長方形型)の選択率

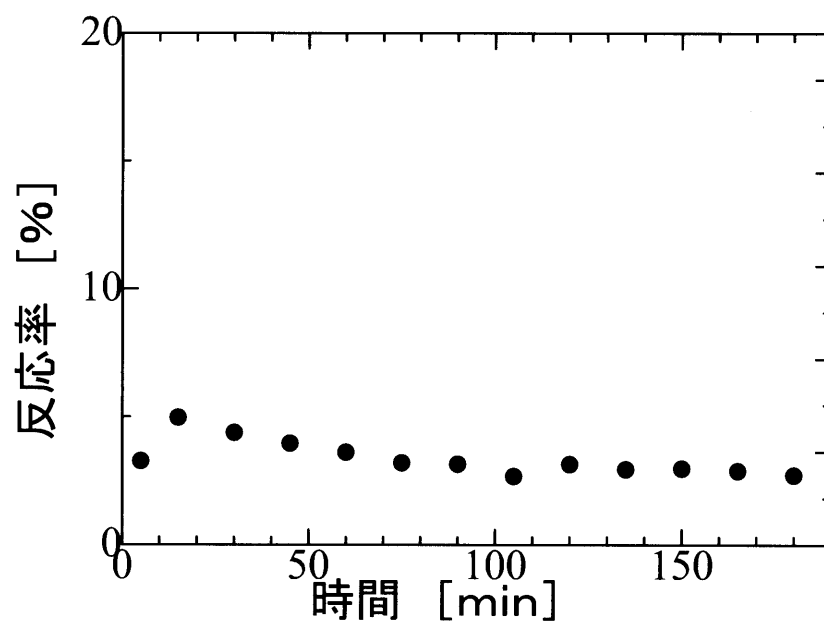


図25 Pt/SiO₂ 3h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ(長方形型)の反応率

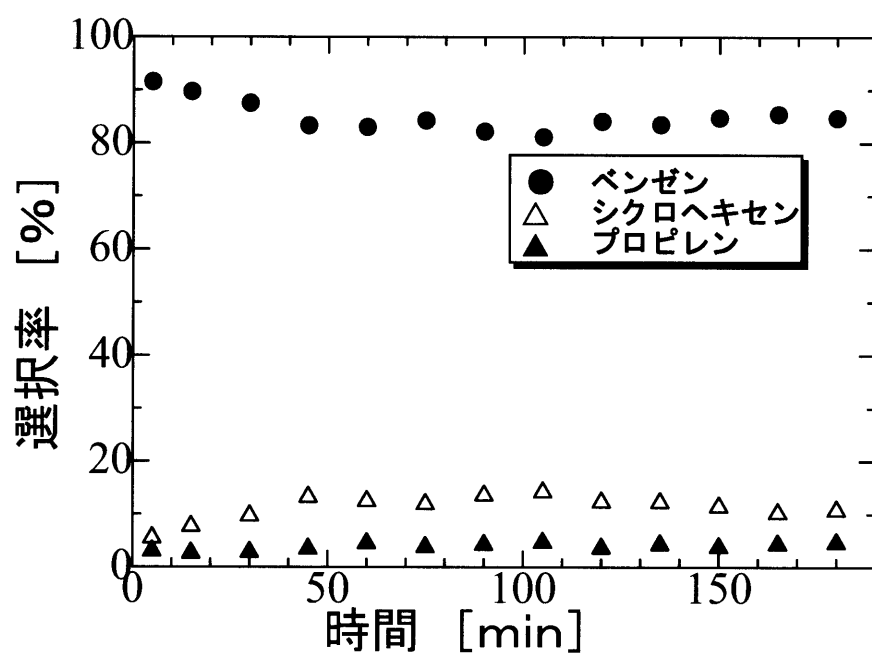


図26 Pt/SiO₂ 3h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の選択率

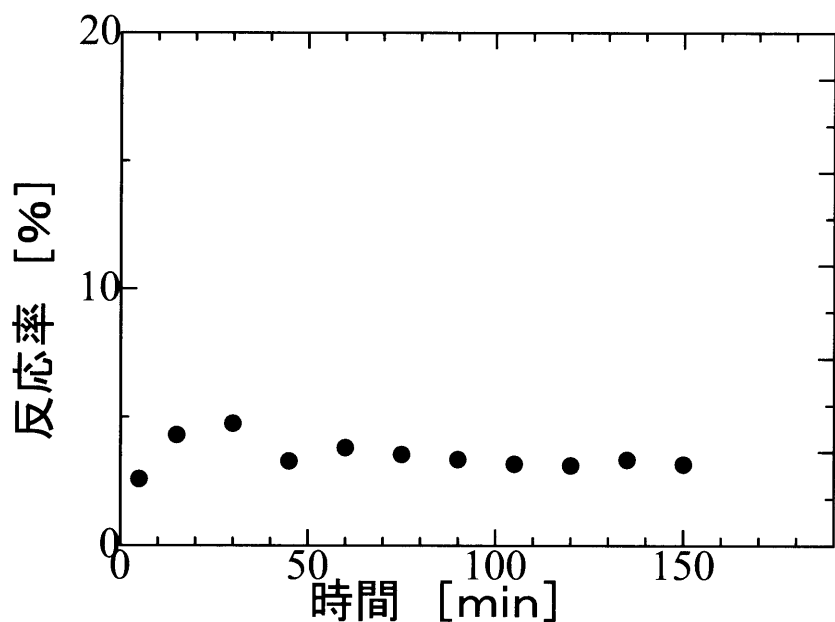


図27 Pt/SiO₂ 6h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の反応率

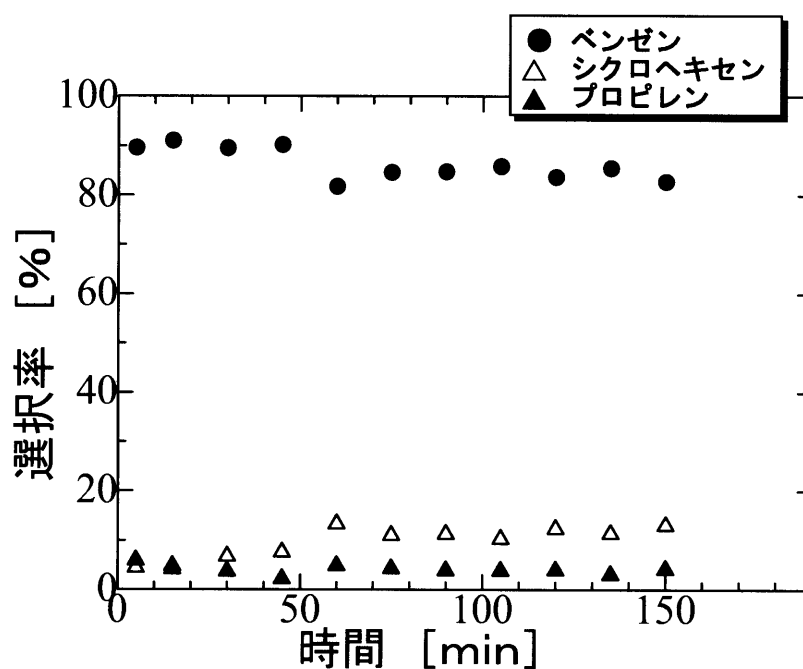


図28 Pt/SiO₂ 6h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の選択率

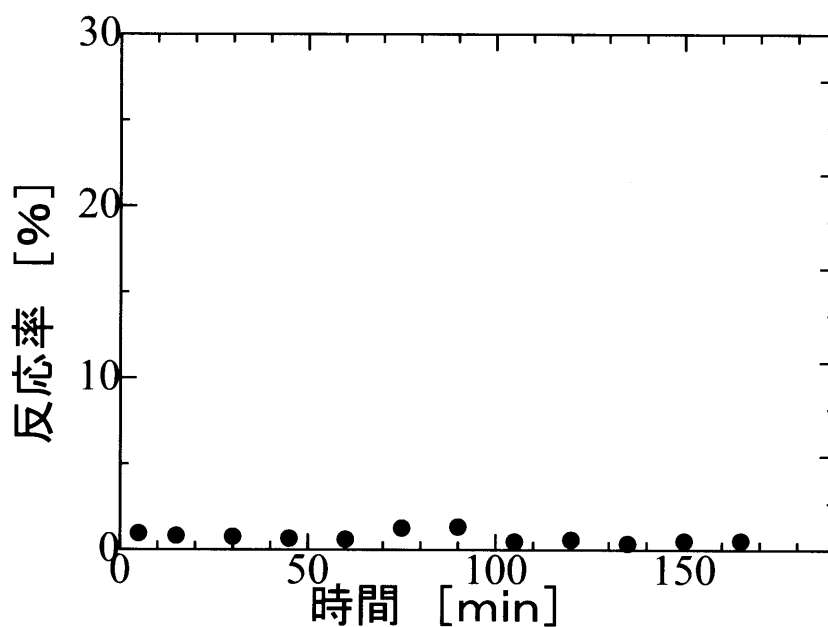


図29 Pt/SiO₂ 9h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の反応率

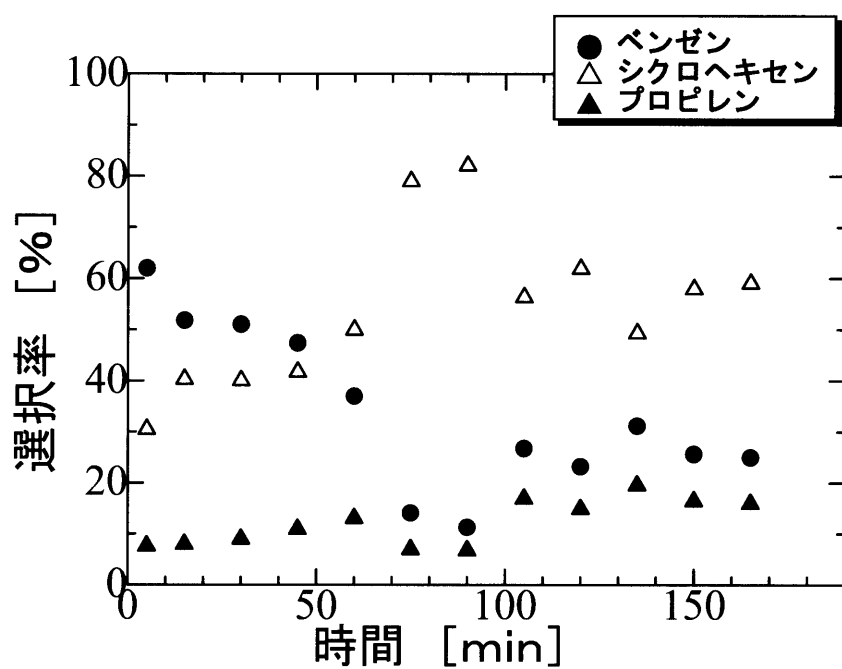


図30 Pt/SiO₂ 9h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の選択率

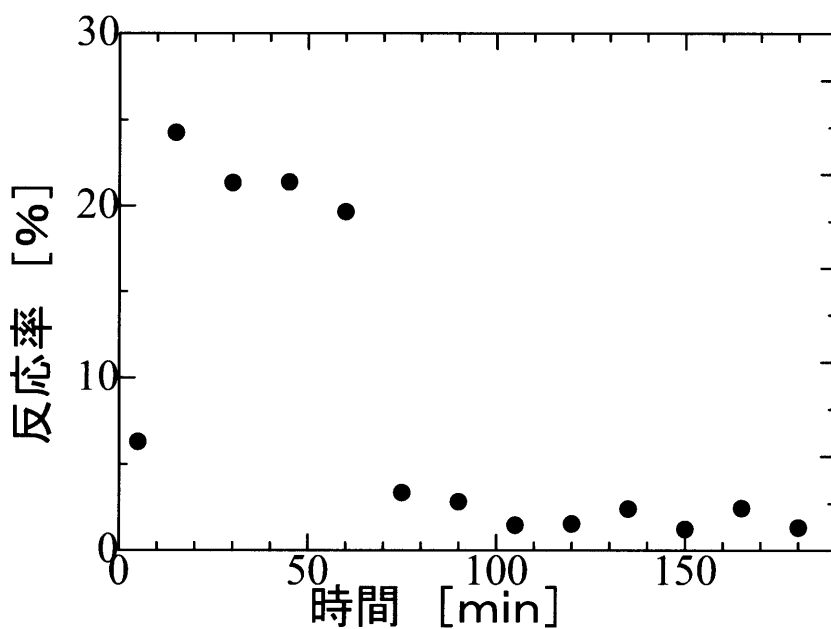


図31 Pt/SiO₂ 12h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の反応率

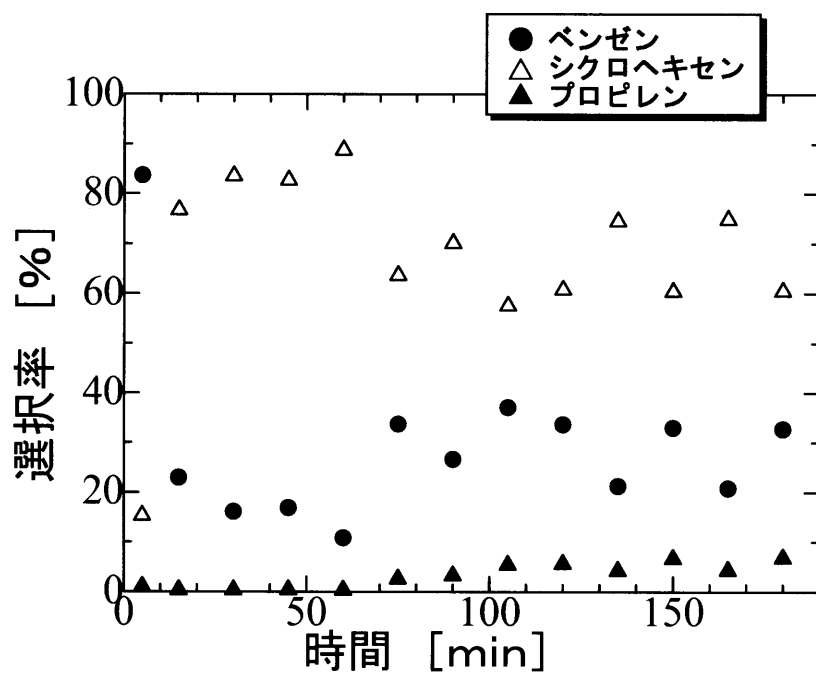


図32 Pt/SiO₂ 12h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の選択率

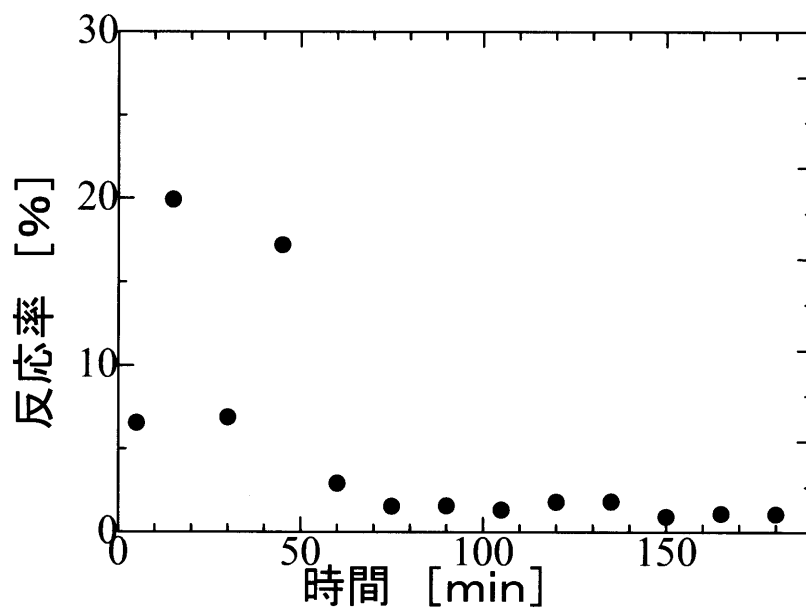


図33 Pt/SiO₂ 24h酸化 ミスト熱分解法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の反応率

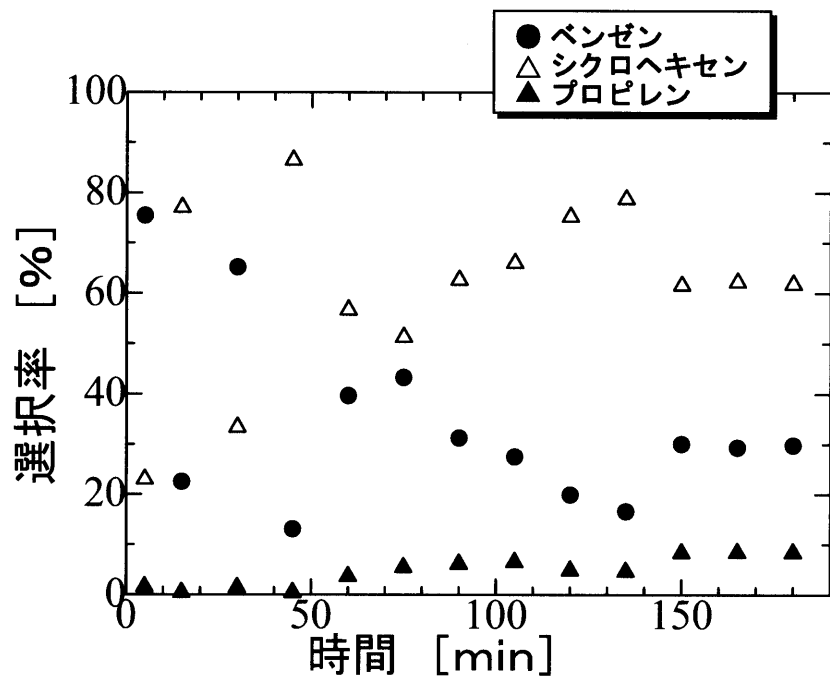


図34 Pt/SiO₂ 24h酸化 ミスト熱分解法担持マイクロリアクタ（長方形型）の選択率

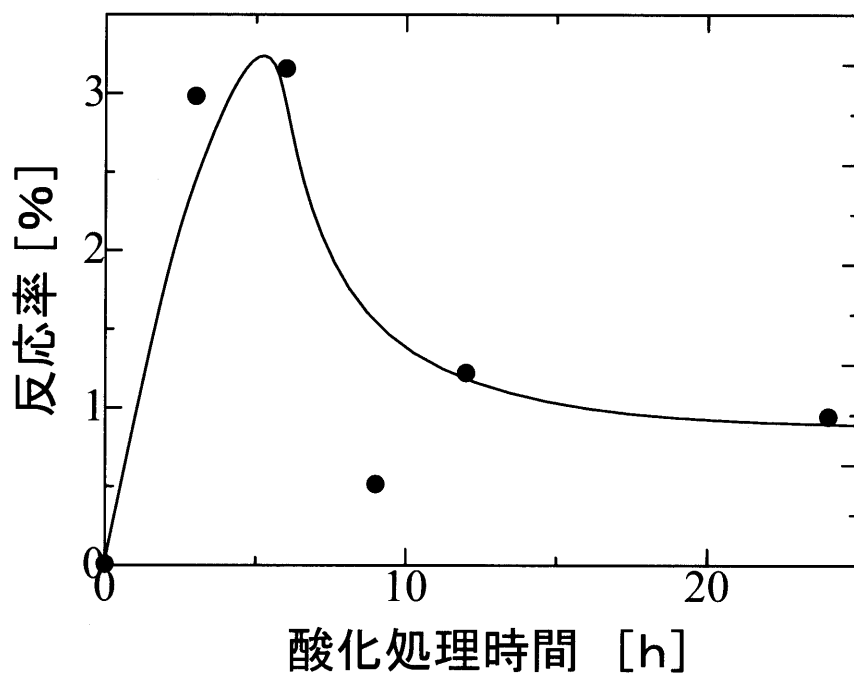


図35 酸化処理時間における活性の比較

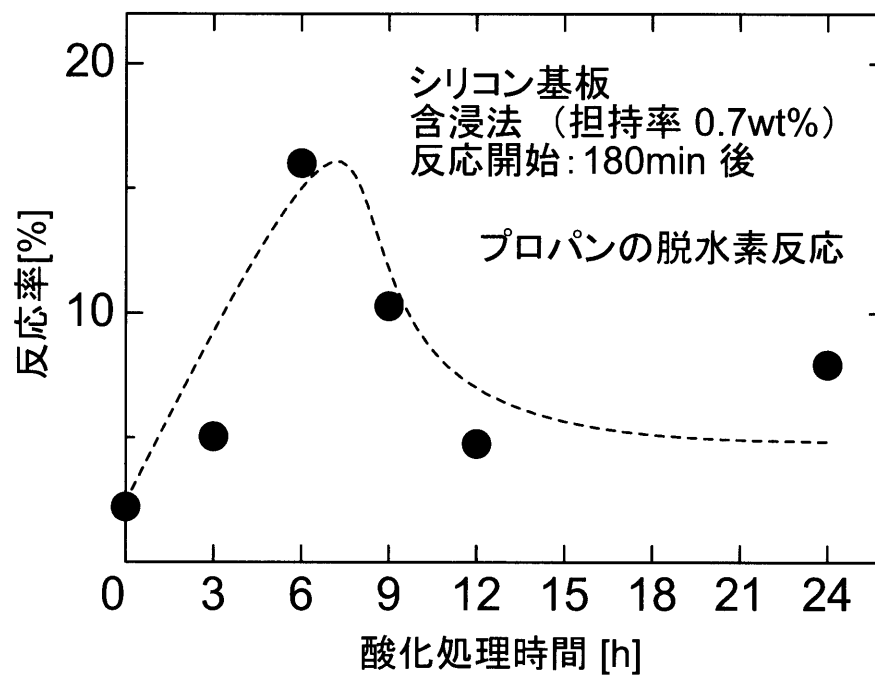


図36 シリコン基板の酸化時間が
プロパン脱水素活性に及ぼす影響

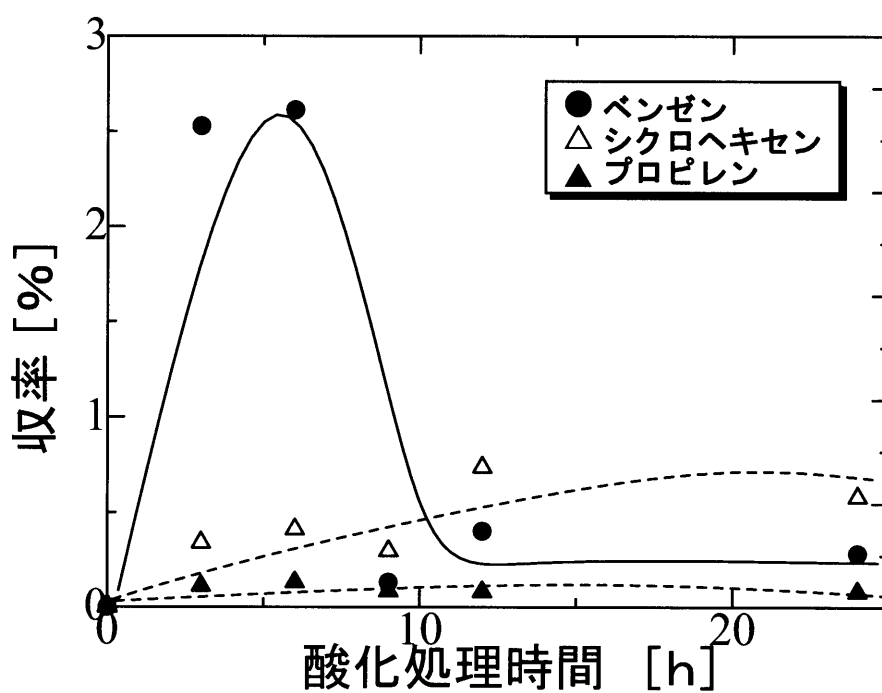


図37 酸化条件が収率に及ぼす影響

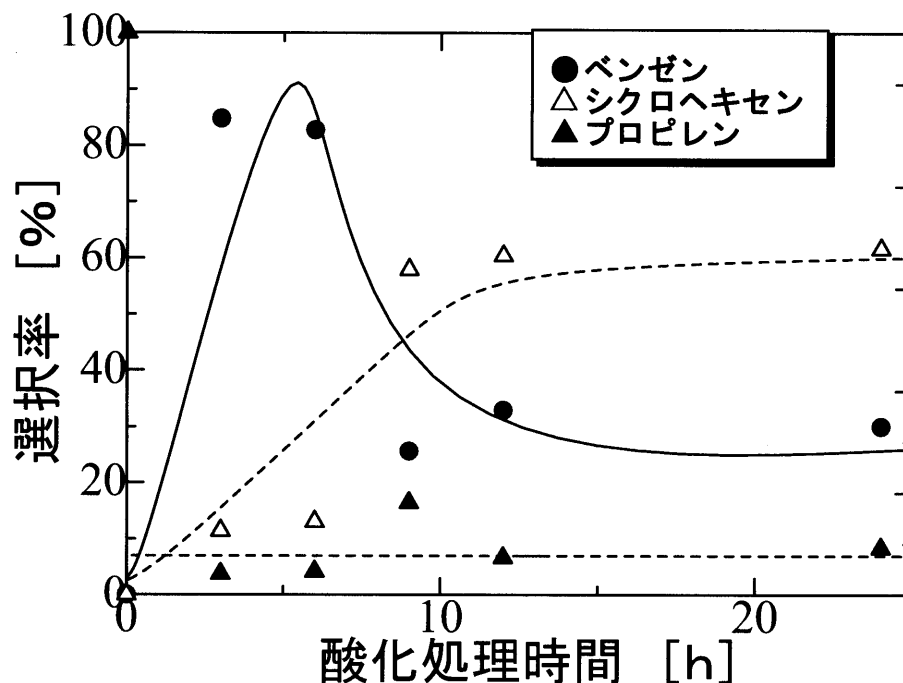


図38 酸化条件が選択率に及ぼす影響

2-4. 1 触媒表面のキャラクタリゼーション (XPS)

酸化処理を施したシリコン基板上に Pt を担持した触媒は活性を与えることが分かった。また酸化処理時間を調節することで酸化膜の厚みを調節したが、その際の酸化処理時間は 6 時間が最適であり、SiO₂ 層の厚みに何らかの担体効果を生じさせる最適値があると考えられた。そしてシリコン基板の金属性質が酸化物薄膜を通して、金属触媒成分の活性に影響を与えていると推定した。

そこで理工科学総合研究センター高井研究室の XPS (X線光電子分析装置) で表面に存在する化学種の状態が酸化処理時間によりどのように変化しているかを調べた。サンプルには酸化処理時間 0 h、3 h、6 h、9 h、12 h、24 h の Si 基板に Pt を浸含法担持したものを選んだ。

マグネシウムの特性 X 線 (**1253.6 eV**) を X 線源とした。またチャージアップによる補正は「表面の汚れ」に基づく C 1s 準位 (**284.6 eV**) を用いて行った。

Pt 4f、Pt 4d、O 1s、Si 2p のピークのある範囲を精密測定した。NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database²⁷⁾を参照して、それぞれのピークの報告された binding energy を表 3 に示す。

表 3 Pt 4d、Pt 4f、O 1s、Si 2p の binding energy (eV)

Formula	spectral line	Energy
Pt	4f7/2	70.83, 71.08, 71.30, 70.99, 70.9, 71.2
Pt	4f5/2	74.23, 74.40
PtO	4f7/2	72.4, 73.8, 74.6
PtO ₂	4f7/2	75.6, 74.9
Pt/Si	4f7/2	73
Pt	4d5/2	314.6, 314.2, 314.7
PtO	4d5/2	317.3
PtO ₂	4d5/2	318.1
SiO	O1s	532.5
SiO _{1.8}	O1s	532.2
SiO _{1.9}	O1s	532.6
SiO ₂	O1s	532.2, 533.8, 533.0, 532.9, 532.7, 532.5
SiO ₂ /Si	O1s	532.8, 532.6
Si	2p3/2	99.3, 99.81, 99.7, 99.4
SiO	2p	102
SiO	2p3/2	101.7, 102.7
SiO ₂	2p	103.3, 104.1, 103.7, 103.0
SiO ₂	2p3/2	103.5, 103.2, 103.8
SiO ₂ /Si	2p	103.7, 103.6, 103.1
SiO ₂ /Si	2p3/2	103.4
SiO _x /Si	2p	103.6, 103.3, 99.4, 99.3, 99.1
SiO _x /Si	2p3/2	103.3

2-4. 2-1 Pt 4f 準位

図 40 に Pt 4f 準位の XPS プロットを示す。

⑦ 0h のサンプル

Pt 4f7/2、PtSi 4f7/2、Pt 4f5/2 のピークが見られることから Pt、PtSi として存在していると考えられる。

⑧ 3h のサンプル

Pt 4f7/2、PtSi 4f7/2、Pt 4f5/2、PtO₂、PtO のすべてのピークが重なっていると考えられる。0h のときと違い 3h 酸化したことで PtO₂、PtO などの形成が見られた。

⑨ 6h のサンプル

Pt 4f7/2、Pt 4f5/2 の大きくシャープなピークが見られる。これは XPS でスキャンした部分がちょうどバルクの白金で基板からの影響が出なかったためと考えられる。

別途水素還元処理前のサンプルの XPS を測定した結果を図 44 に示す。このときのピーク位置は 3h、6h、9h、12h、24h とほぼ同じ位置にあった。このことから処理後のサンプルも同様に Pt 4f7/2、PtSi 4f7/2、Pt 4f5/2、PtO₂、PtO のピークが見られると推定される。

⑩ 9h のサンプル

Pt4f7/2 のピークは見られなかったが、PtO₂、PtO のピークはあった。このことから 9h 酸化では白金はほとんど酸化状態となっていることがうかがえる。

⑪ 12h のサンプル

Pt4f7/2 のピークは 9h 酸化のサンプルと同様になく、PtO₂、PtO のシャープなピークが出た。こちらのサンプルでも白金は酸化された状態で存在していると考えられる。

⑫ 24h のサンプル

12h のサンプルとほぼ同じピークが見られた。こちらも PtO₂、PtO として存在していると考えられる。

2-4. 2-2 Pt 4d 準位

図 41 に Pt4d 準位の XPS プロットを示す。

①0h のサンプル

ピークは見えにくい Pt 4d5/2 のピークがあるように見える。

②3h のサンプル

Pt 4d5/2、PtO₂、PtO のすべてのピークが重なっていると考えられる。

③ 6h のサンプル

Pt 4f5/2 の大きなピークが見られる。これはバルクの Pt をスキャンしたためと考えられる。別途水素還元処理前のサンプルの XPS を測定した結果を図 45 に示す。このときのピーク位置は 3h、6h、9h、12h、24h とほぼ同じ位置にあった。このことから処理後のサンプルも同様に Pt 4d5/2、PtO₂、PtO のピークが見られると推定される。

④ 9h、12h、24h のサンプル

3h のサンプルと同様に全てのピークが見られるが 3h のサンプルよりピークが左側にシフトしていることから PtO₂、PtO の状態に 3h のものよりなっていると考えられる。

2-4. 2-3 O 1s 準位

図 42 に O1s 準位の XPS プロットを示す。

①0h のサンプル

SiO_{1.8}、SiO_{1.9}、SiO のピークが見られた。0h のサンプルは塩化白金酸水溶液で Pt を浸合法担持後、塩素を除去するため炉で 300℃、2h 焼成した。このことより酸化物層が形成されたと考えられる。

②3h のサンプル

SiO_{1.8}、SiO_{1.9}、SiO、SiO₂ のピークが見られる。0 h のサンプルよりピークが左にシフトしており酸化物層が増大したことがうかがえる。

③6h のサンプル

SiO₂ の Binding Energy については 532.2～533.8eV までの広い範囲で報告されているが、他のサンプルより高エネルギー側にピークがある。

Chun Hu, Yuchao Tang ら²⁹⁾は多量の d-band のホールがあり、低遷移エネルギーをもつ TiO₂/SiO₂ 光触媒に Pt を担持し、XPS で Binding Energy を調べ表 4、図 39 の結果を得た。

Pt を担持することで Ti 2p、O 1s の Binding Energy は大きい方にシフトした。この現象から Pt が Ti と O の化学格子構造を変化させ、可視光にも応答する光触媒となったのではないかと述べている。

また、O 1s 軌道のエネルギーが大きいほうにシフトしている触媒は酸強度が大きいとの報告^{30)、31)}もあることから 6h 酸化したことで酸強度が大きくなり触媒活性が高くなったとも考えられる。以下にその文献を紹介する。

化学シフトはその原子のイオン性あるいは共有結合性、酸化数、構造などに関係する値であるので、当然触媒活性、選択性となんらかの関係があると予想される。カチオンおよびアニオンの結合エネルギーの変化を、それぞれのカチオンの持つ EPA(電子対受容力、酸強度)およびアニオンの EPD(電子対供与力、塩基強度)の尺度とみなすことができる。いくつかの固体酸－塩基触媒についてアルコール脱水、脱水素反応、クロロブタンの脱塩化水素反応などの選択性と O 1s の結合エネルギーが比較されている。SiO₂、GeO₂、P₂O₅ などの E2(協奏反応機構)、あるいは E1(カルボニウムイオン機構)反応生成物を与える酸化物の O 1s 結合エネルギーは 531～533eV であり、La₂O₃、Y₂O₃、CeO₂ などの E1cB(カルバニオン機構)を示す酸化物の O 1s 結合エネルギーが高く酸素の塩基性が弱いことに対応し、酸触媒作用が強調される。後者の酸化物では低い O 1s 結合エネルギーから明らかなように、EPD 能力が大きく塩基性が強いめとして選択性との関係が説明されている。

このように 6h のサンプルは通常の SiO₂ よりも電子が強く束縛された状態がうかがえ、こうした効果が Pt の触媒活性に通常の SiO₂ 担持とは異なる影響を与えたと考えられる。

表 4 XPS binding energy (eV) for the photocatalysts

Catalyst	Ti 2p	O 1s
TiO ₂ /SiO ₂	458.4	532.5, 530
Pt-TiO ₂ /SiO ₂	458.9	532.9, 530.2

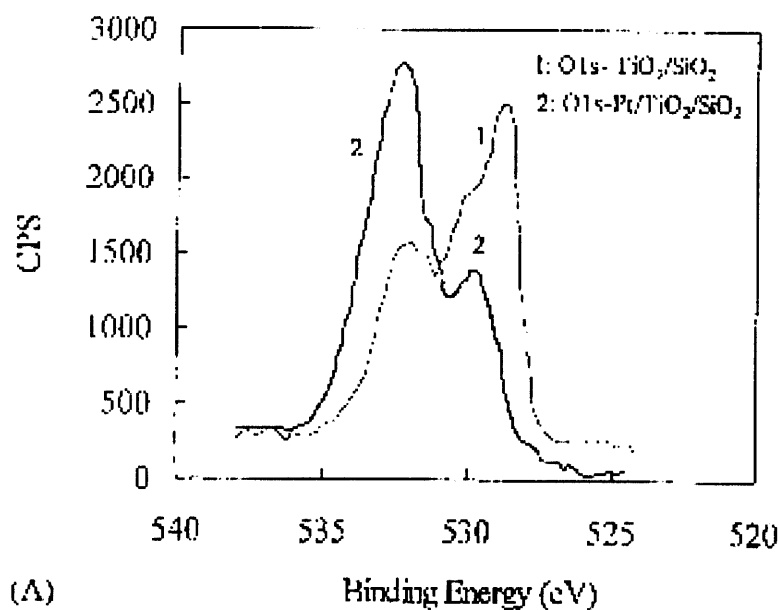


図 39 O 1s photoelectron peak of Pt-TiO₂/SiO₂

④9h、12h、24h のサンプル

9h、12h、24h のサンプルはほぼ同じ位置にピークがある。これは O 原子が SiO₂ として存在していることを示していると考えられる。

2-4. 2-4 Si 2p 準位

図 43 に Si 2p 準位の XPS プロットを示す。

①0h のサンプル

Si 2p、SiO、SiO₂ のピークが見られることから、Si 原子、SiO、SiO₂ として存在していることが分かる。

②3h、6h、9h、12h、24h のサンプル

Si 2p のピークが見られないことから全ての Si 原子は酸化された状態となっていることが分かる。SiO₂ のピークがメインとなっているが SiO も存在していると考えられる。

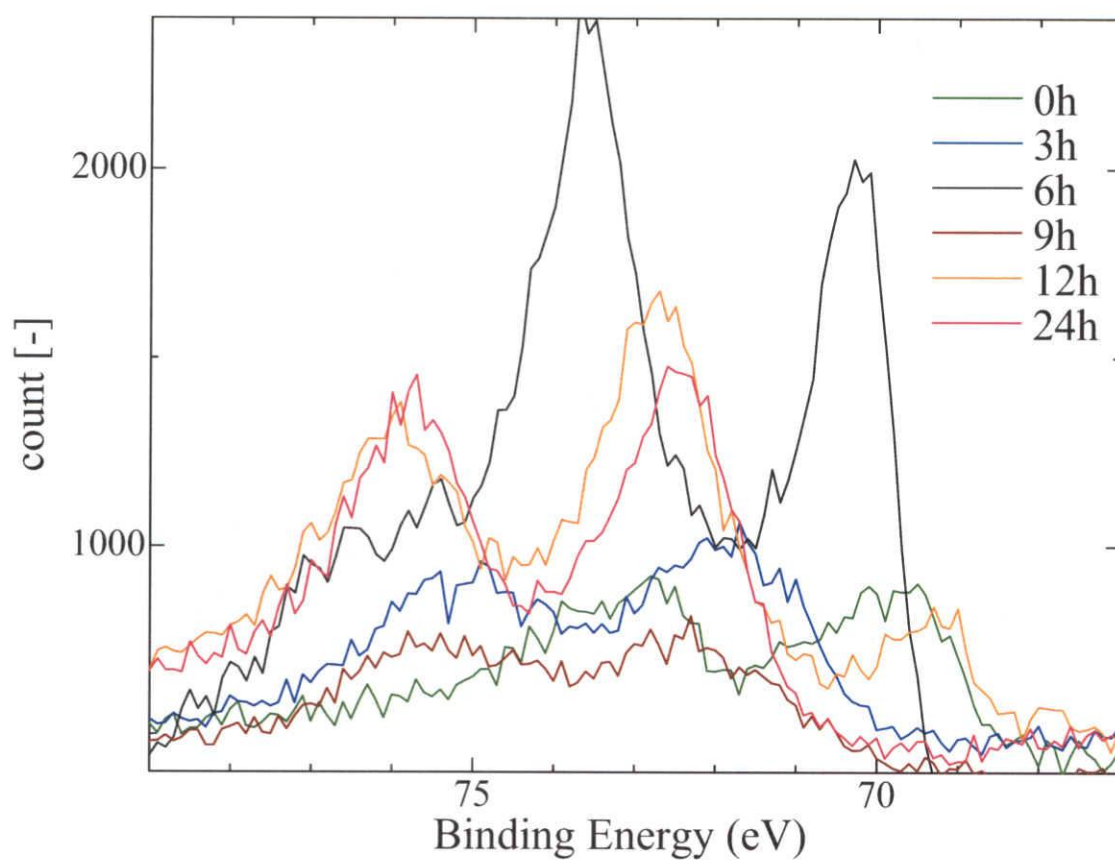


図40 Pt 4f photoelectron peak on Pt/SiO₂/Si as measured by XPS

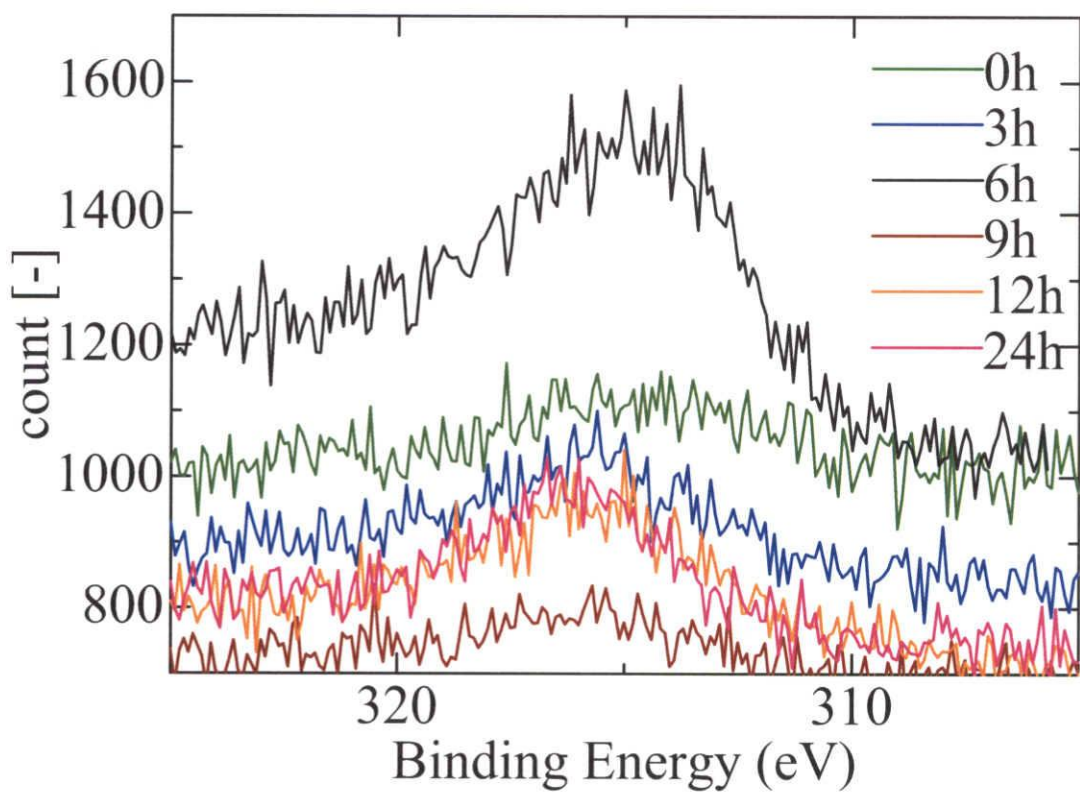


図41 Pt 4d photoelectron peak on Pt/SiO₂/Si as measured by XPS

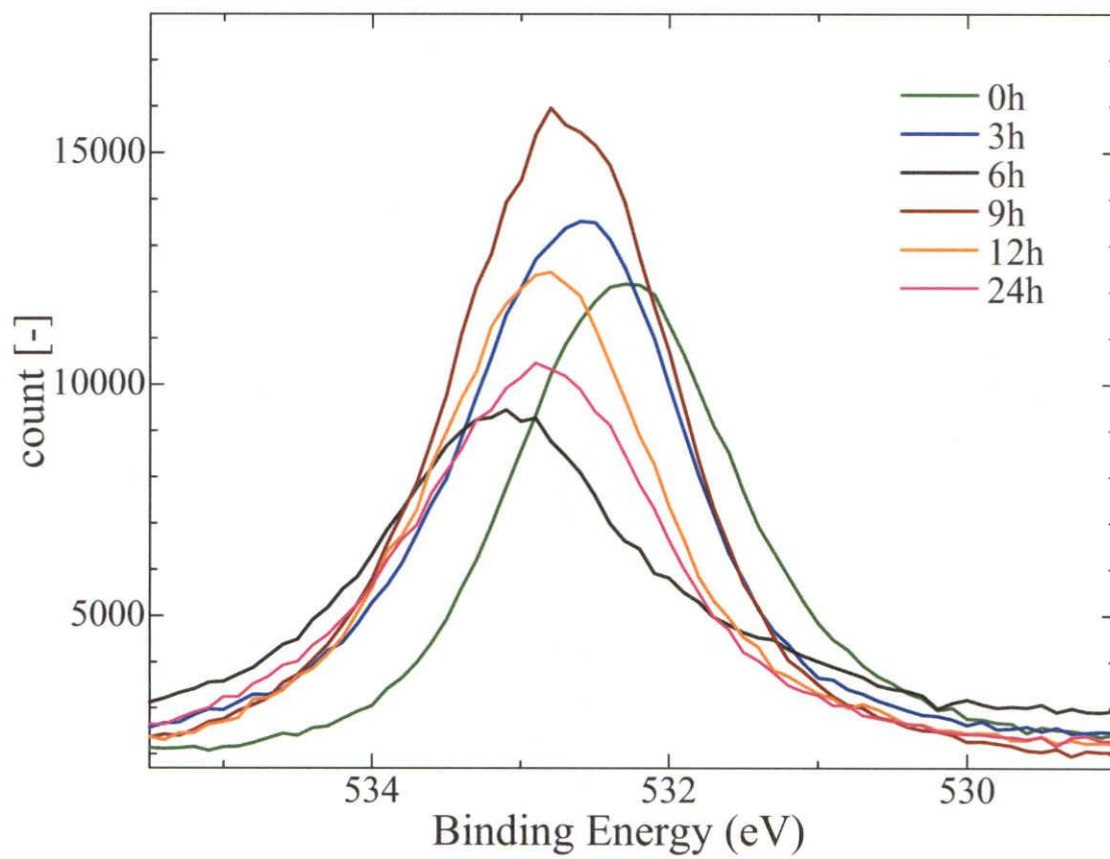


図42 O 1s photoelectron peak on Pt/SiO₂/Si as measured by XPS

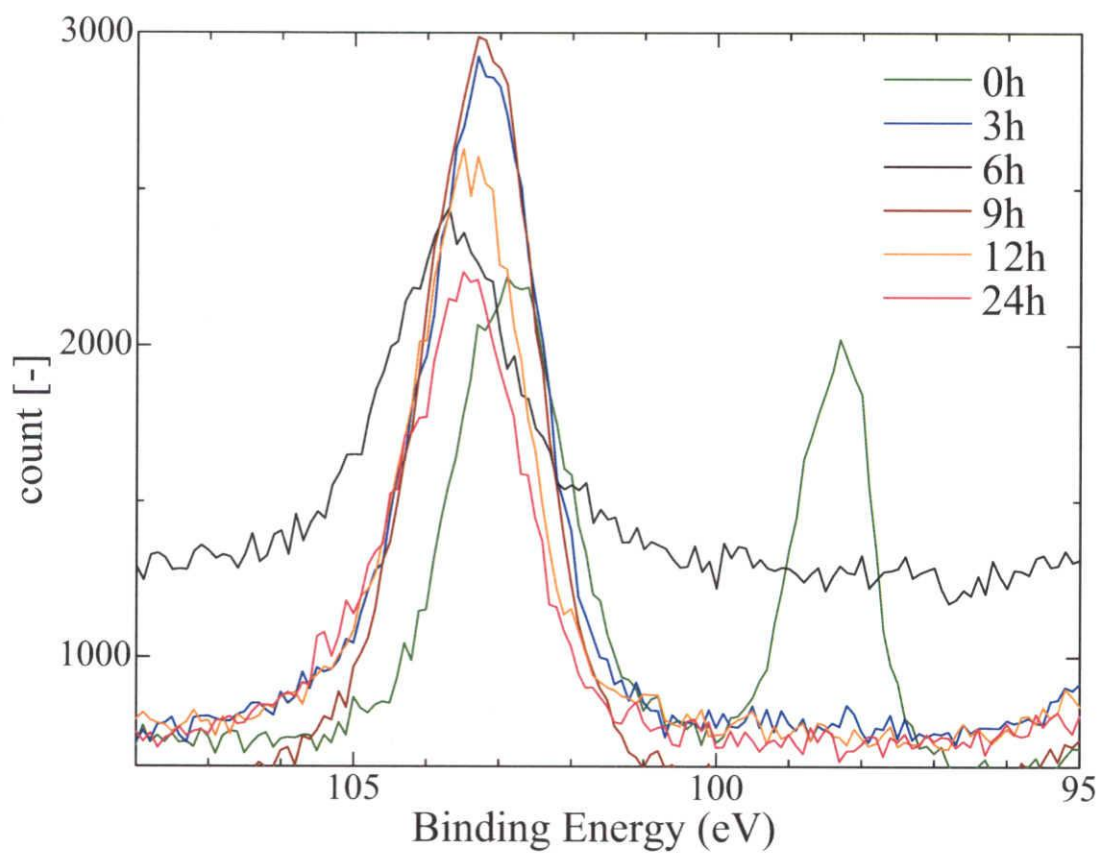


図43 Si 2p photoelectron peak on Pt/SiO₂/Si as measured by XPS

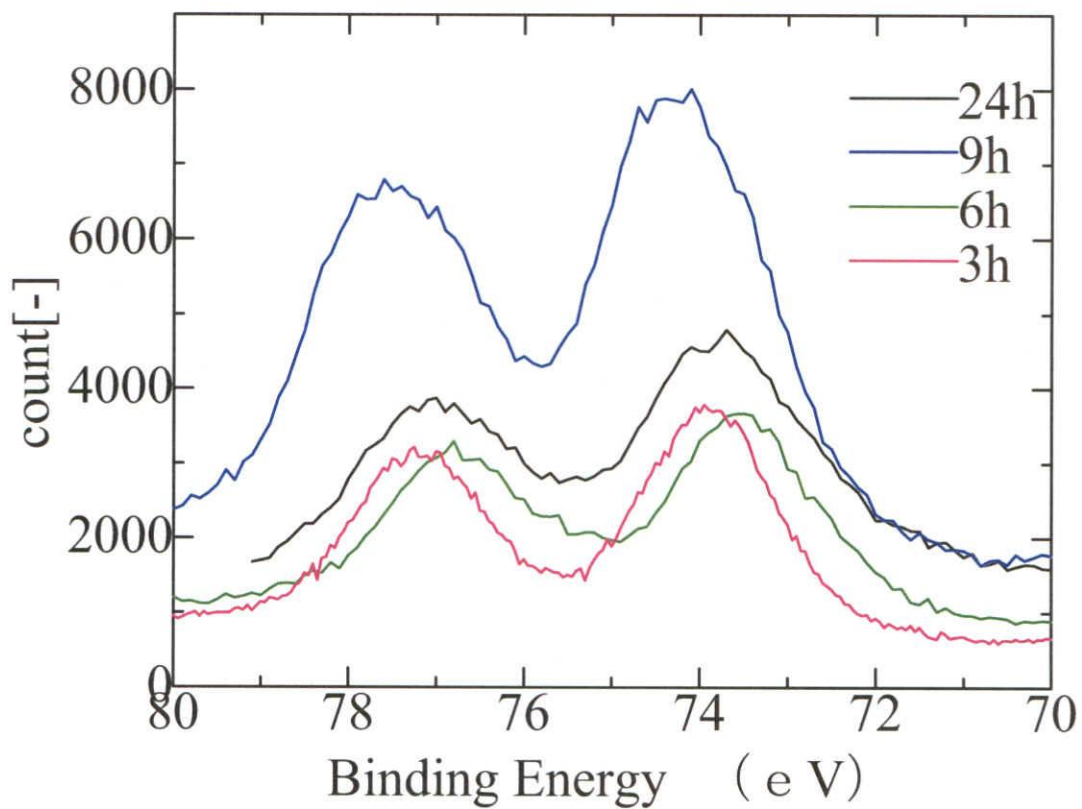


図44 別途、水素還元処理前のPt/SiO₂/Si触媒におけるPt 4fのXPSスペクトルのピーク

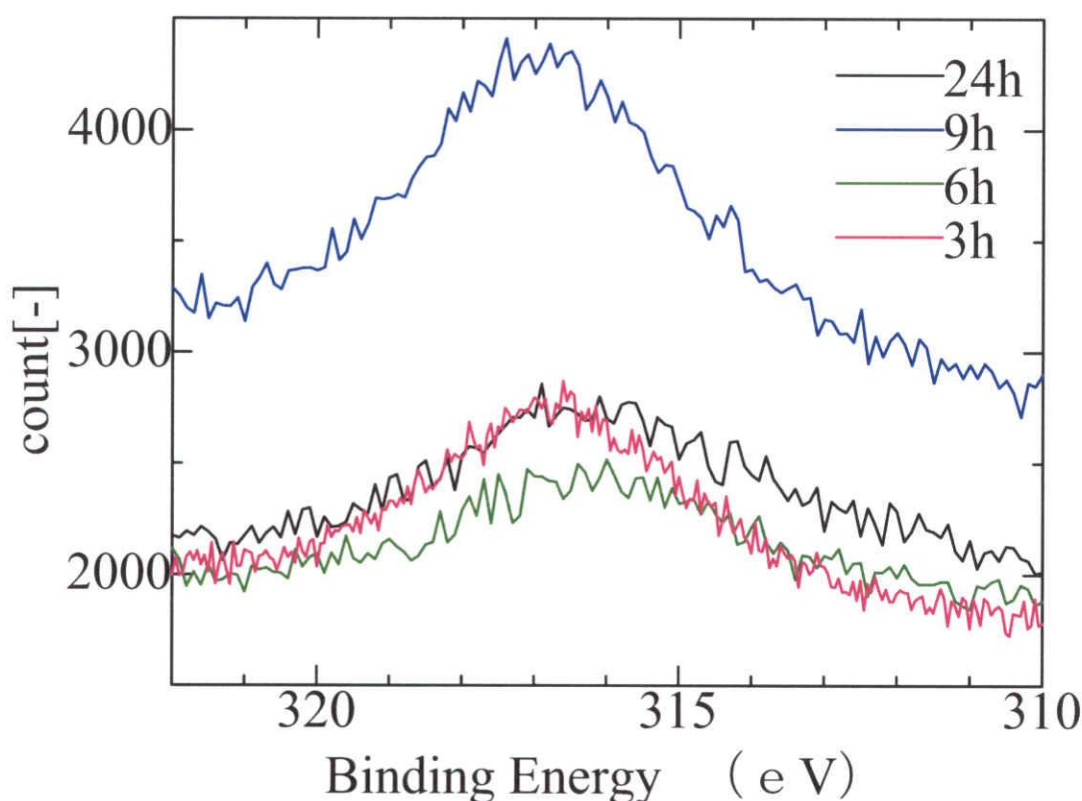


図45 別途、水素還元処理前のPt/SiO₂/Si触媒におけるPt 4dのXPSスペクトルのピーク

2-4. 2-5 キャラクターゼーションのまとめ

図 35 のシクロヘキサンの脱水素反応では、シリコン基板酸化時間 0 h では活性は低く、3 h、6 h で活性は高くなりそれ以上酸化すると活性が低下した。酸化時間 0h の基板の表面では Si が存在していた。酸化物層が極めて薄い、存在しない場合、SiO₂に期待される担体効果による促進は存在し得ず、これが低活性の原因と考えられる。

それが 3 h、6 h と酸化すると基板表面組成は Si としてではなく SiO、SiO₂として存在した。このことが担体効果の発現につながったと考えられる。また、6 h 酸化したサンプルでは O 1s が高エネルギー側にピークシフトした。これは 6h 酸化し作成した SiO₂層が他のサンプルとは異なる物性を示すことを示唆している。SiO₂酸化膜の厚みが 6h のものは下地の Si からの電子を SiO₂層が受容することで担体効果を高め Pt の触媒活性を上昇させているとも考えられる。

それ以上基板を酸化させ 9h、12h、24 h とすると Pt は PtO や PtO₂として存在する。このことが Pt の触媒活性を低下させた要因ではないかと考えられる。

金属の粒子径の減少に伴い金属としての性質及び担体との強い相互作用が出現し触媒作用に大きな変化が見られることはよく知られている。本研究のシクロヘキサンの脱水素反応ではミスト熱分解法により白

金は微粒子状態で担持されている。このことから下地の担体との強い相互作用が出現したことが示唆される。

含浸法で白金担持調製した触媒の活性

含浸法で白金担持したマイクロリアクターはマイクロチャンネルを作成しパイレックスガラス板を陽極接合した後、ガス供給口から塩化白金酸水溶液を注入して白金を担持し、炉で 300℃で 3 時間焼成し調製した。

酸化処理を施さず白金を含浸法担持したマイクロリアクタの反応結果の反応率を図 46 に、選択率を図 47 に示す。酸化処理時間 0 時間の触媒は、時間経過に対して一定の反応率を示し、反応初期に示した約 2% の値で安定していた。選択率についても一定でベンゼンは約 70%、シクロヘキセンは約 22%、プロピレンは約 7%生成した。

また、6 時間酸化処理を施し白金を含浸法担持したマイクロリアクタの反応結果の反応率を図 48 に、選択率を図 49 に示す。酸化処理時間 6 時間の触媒は、反応開始 15 分後の流れが安定になって以降、時間経過に対してほぼ一定の反応率を示し、反応初期に示した約 20%の値で安定していた。選択率についてはベンゼンは反応初期約 20%であったが時間経過とともに選択率は低下し約 10%で安定した。シクロヘキセンは反応初期約 80%あったが時間経過とともに選択率は上昇し約 90%で安定した。プロピレンは反応開始当初から一定で約 0.5%生成した。

本調製法は陽極接合後に触媒を調製するので、触媒が高電圧にさらされることがない。こうした措置が反応性や選択性に影響を及ぼしている可能性がある。

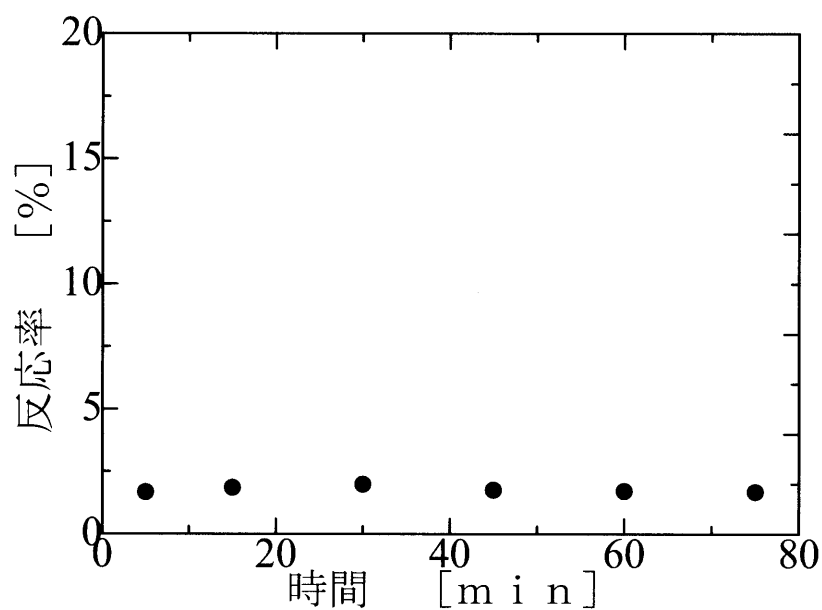


図46 Pt/Si 含浸法担持 (0h 酸化)
マイクロリアクタ (長方形型) の反応率
白金担持量 0.13mg (計算値)

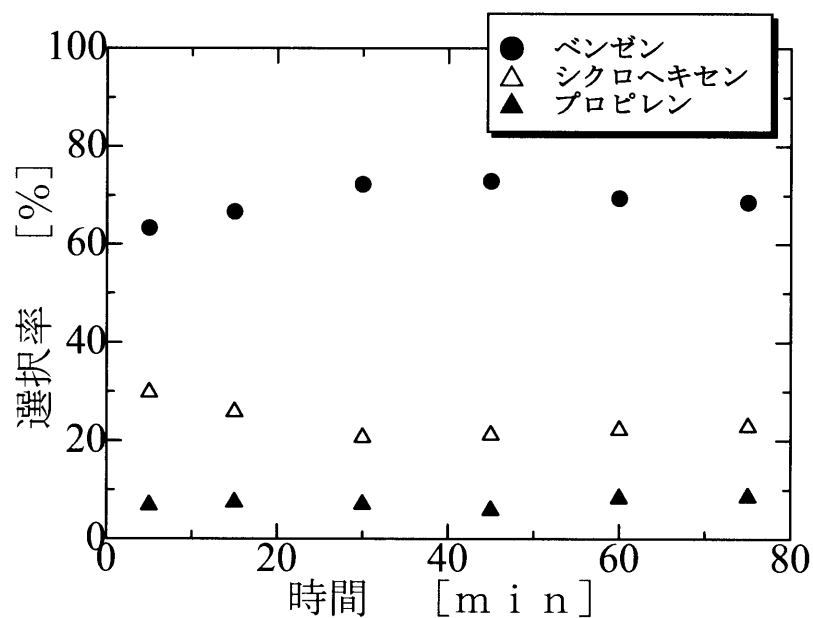


図47 Pt/Si 含浸法担持 (0h 酸化)
マイクロリアクタの選択率
白金担持量 0.13mg (計算値)

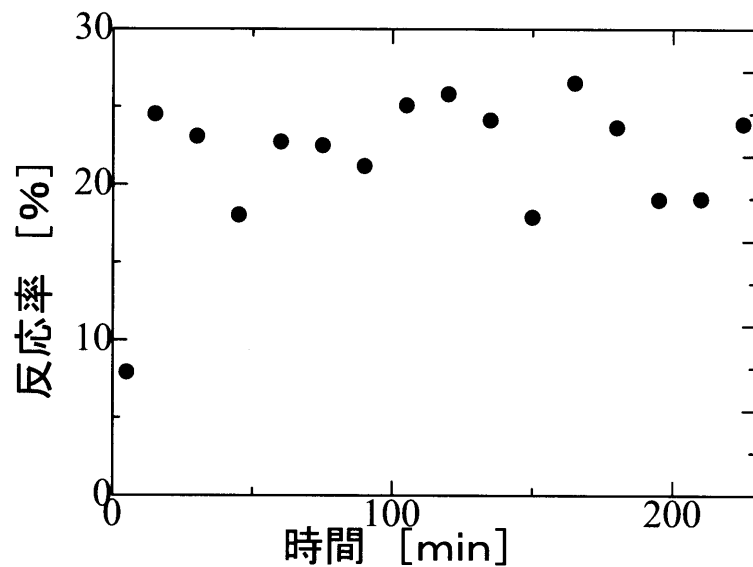


図48 Pt/SiO₂ 6h酸化 浸含法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の反応率
白金担持量 0.13mg（計算値）

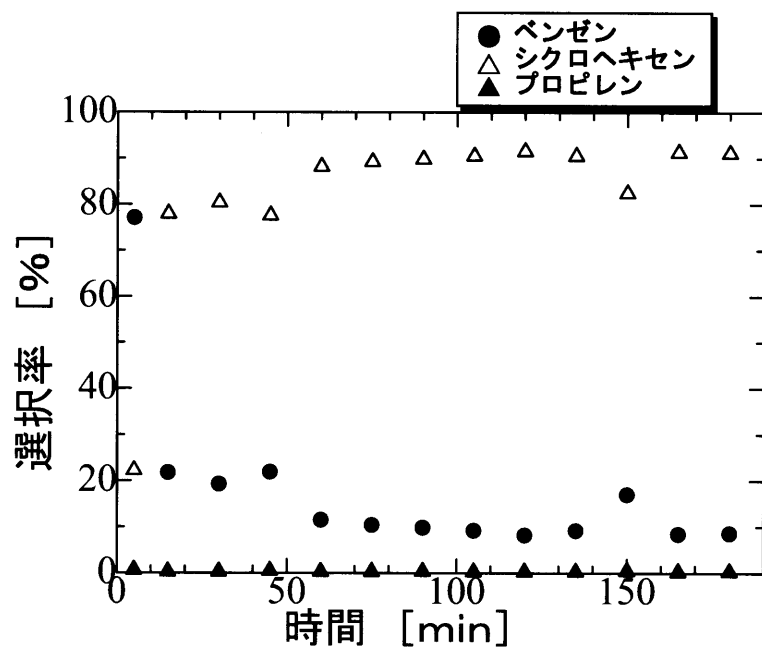


図49 Pt/SiO₂ 6 h酸化 浸含法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の選択率
白金担持量 0.13mg（計算値）

凸凹を形成したマイクロチャンネルに含浸法で白金担持調製した触媒 の活性

TMAH 溶液を希薄溶液としてエッチングに使用した時、マイクロチャンネル表面に凹凸が形成された。TMAH 溶液でエッチングする際、Si の溶解に伴い気泡が発生する。蒸留水で薄めた TMAH 溶液でエッチングすると微小な泡が基板に付着しエッチングが進行する。この気泡が基板に付着しているところとそうでないところではエッチング速度が変わり、結果として表面は凸凹になる。

表面を粗くエッチングした写真を図 50、52、54 に、通常の滑らかにエッチングした写真は図 51、53、55 に示す。粗くエッチングしたマイクロチャンネルは肉眼では図 56 のようにザラザラして見えた。図 52 の顕微鏡写真では焦点が合わずよく見えないが、倍率を下げた図 54 では数ミクロンの凹凸が形成されているのがはっきり見えた。通常の滑らかにエッチングしたマイクロチャンネルは肉眼で見ると平面に見えるが、顕微鏡で拡大して見ると $200\mu\text{m}$ ほどのクレーターのような円状の穴が形成されている事がわかった。

表面を粗くエッチングし、6 時間酸化処理し白金を含浸法担持した Pt/SiO_2 長方形型マイクロリアクターでの実験結果の反応率を図 56 に、選択率を図 57 に示す。反応開始当初は約 7%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 1%で安定した。選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は約 100%であったが徐々に低下し、安定活性において約 20%となった。シクロヘキセンの選択率は反応開始当初約 2%とであったが時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 65%となった。プロピレンの選択率も同様に反応開始当初約 1%であった選択率は時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 15%となった。表面積が大きくなることで図 48 の 6 時間酸化処理を施し白金を含浸法担持したマイクロリアクターの反応結果より触媒活性は大きくなることを期待したが、しかし活性は上がらなかった。この結果は 6 時間酸化処理により表面の凹凸が全体的に酸化され、あたかも凸部がバルク SiO_2 状になり、長時間酸化処理したマイクロチャンネルのようになったからではないかと考えられる。

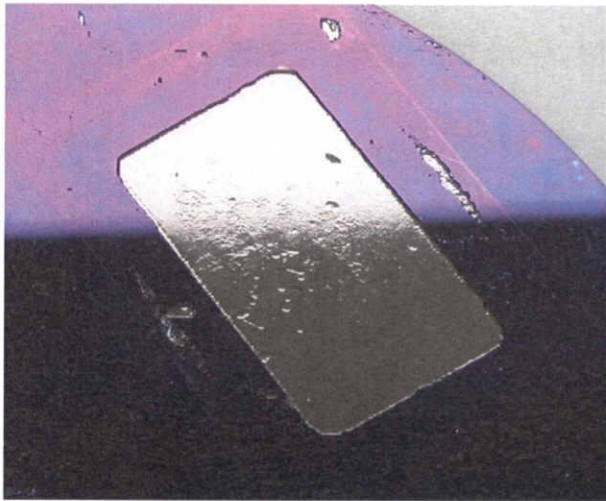


図 50 粗くエッチングした流路の写真

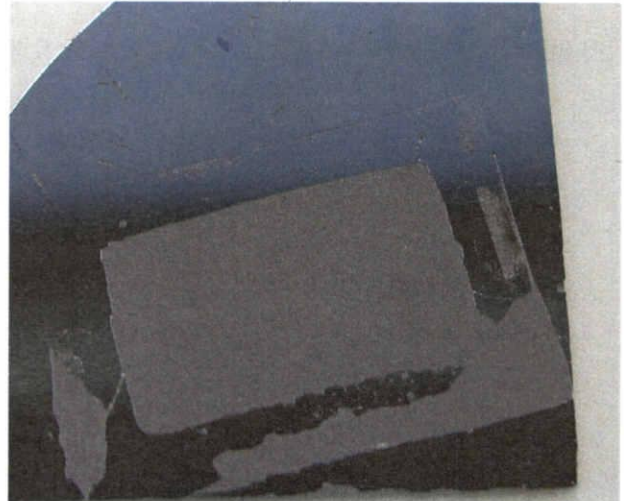
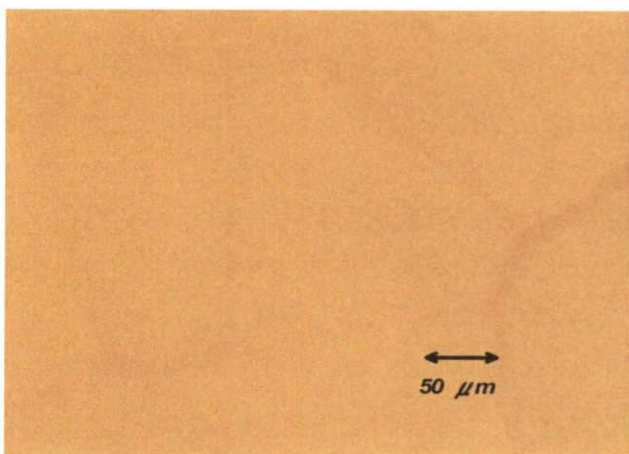


図 51 滑らかにエッチングした流路の写真



52 粗い流路の顕微鏡写真①

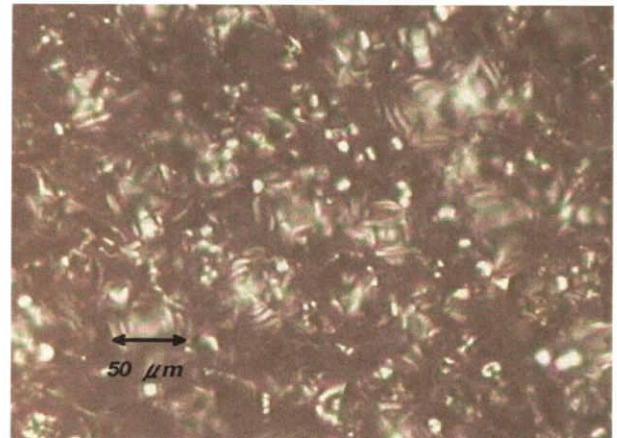


図 53 滑らかな流路の顕微鏡写真①

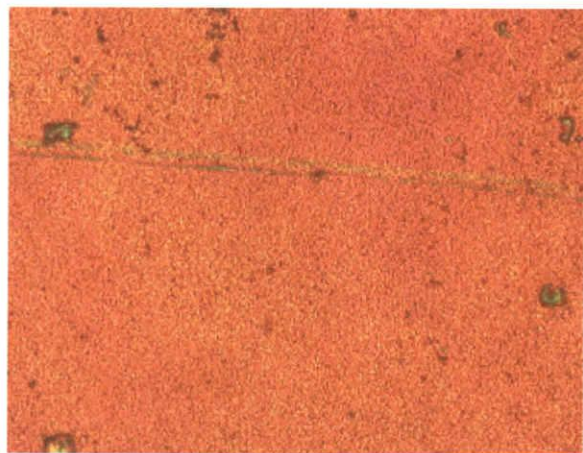


図 54 粗い流路の顕微鏡写真②

図 55 滑らかな流路の顕微鏡写真②

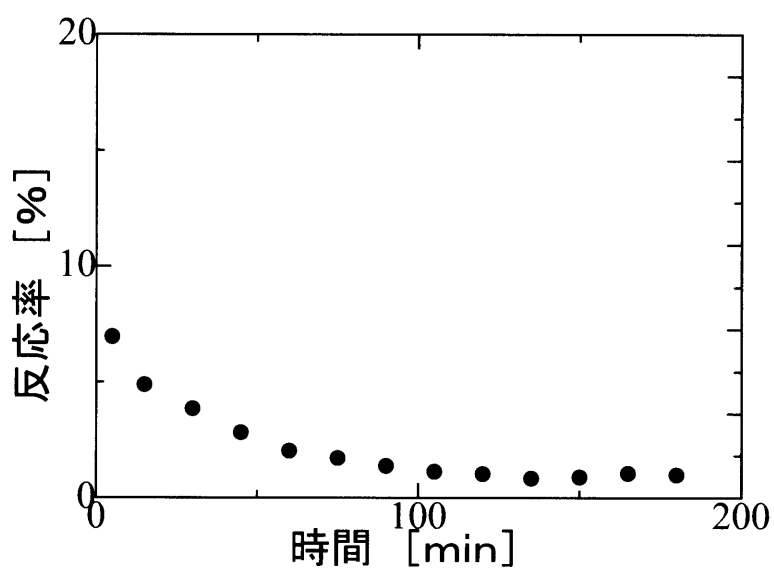


図56 希薄エッチング液で処理した
Pt/SiO₂ 6h酸化 含浸法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の反応率
白金担持量 0.13mg（計算値）

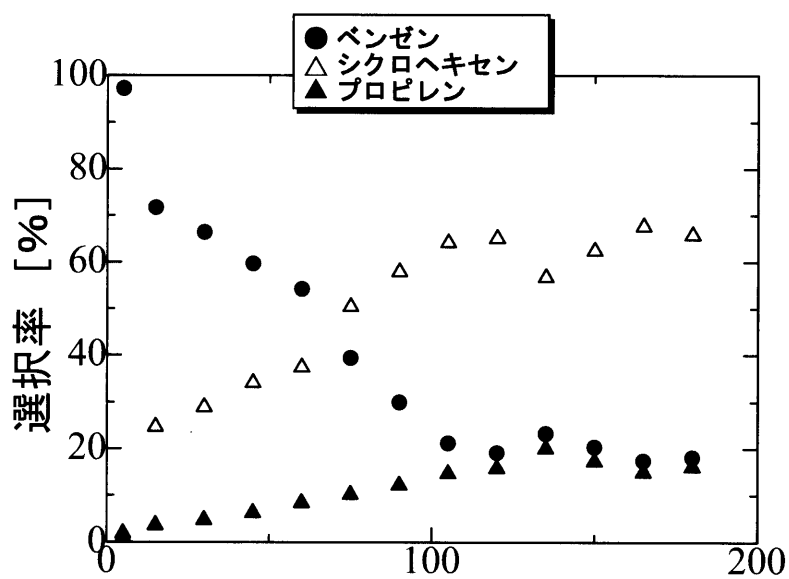


図57 希薄エッチング液で処理した
Pt/SiO₂ 6h酸化 含浸法担持
マイクロリアクタ（長方形型）の選択率
白金担持量 0.13mg（計算値）

蛇行型マイクロチャンネルに含浸法で白金担持調製した触媒の活性

図 58 に長方形型マイクロリアクタと蛇行型マイクロリアクタの寸法を示す。図 58 の蛇行型マイクロリアクタのようなチャンネルパターンをマイクロリアクターを作成した。酸化処理を施さず白金を含浸法担持したマイクロリアクタの反応結果の反応率を図 59 に、選択率を図 60 に示す。15 分後の流れが安定して以降時間経過に対して一定の反応率を示し、約 1% の値で安定していた。選択率についても一定でベンゼンは約 50%、シクロヘキセンは約 30%、プロピレンは約 30% 生成した。

・内表面積比及び内容積比

蛇行型の内表面積／長方形型の内表面積＝0.22

蛇行型の内容積／長方形型の内容積＝0.18

・W/F[g-cat・s/mol-cyclohexane]；W=触媒重量、F=シクロヘキサン供給速度)

長方形型の W/F＝ 3.19×10^5 蛇行型の W/F＝ 1.42×10^6

・空間時間[s]

長方形型；0.68 蛇行型；0.29

図 46、図 47 の Pt/Si 触媒マイクロリアクタ（長方形型）の結果と比較すると、蛇行型の安定活性における活性は 1% であったのに対し、長方形型では 2% であった。W/F では蛇行型のほうが約 4 倍大きい活性は逆に低くなった。また、選択率を比較すると長方形型も蛇行型もシクロヘキサンの選択率は 20% とほぼ等しかったが長方形型はベンゼンで約 70%、プロピレンは約 7% 生成であり蛇行型チャンネルのベンゼンの選択率約 50%、プロピレンの選択率 30% と大きく異なった。反応率は蛇行型の方が小さくなるという結果となったが、脱水素、分解活性が大きくなった。このような結果となった理由として流路中が狭くなり

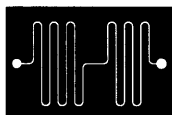
反応器内での拡散が小さく、あたかも層流のような流れとなったためではないかと考えられる。

長方形型マイクロリアクタ



チャンネル 縦：14 mm 横：25 mm 深さ：80 μm
内容積 28.0 μl
反応器内表面積 $7.06 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

蛇行型マイクロリアクタ



チャンネル 幅：300 μm 長さ：204 mm 深さ：80 μm
内容積 4.90 μl
反応器内表面積 $1.55 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

図 58 長方形型マイクロリアクタと蛇行型マイクロリアクタの寸法

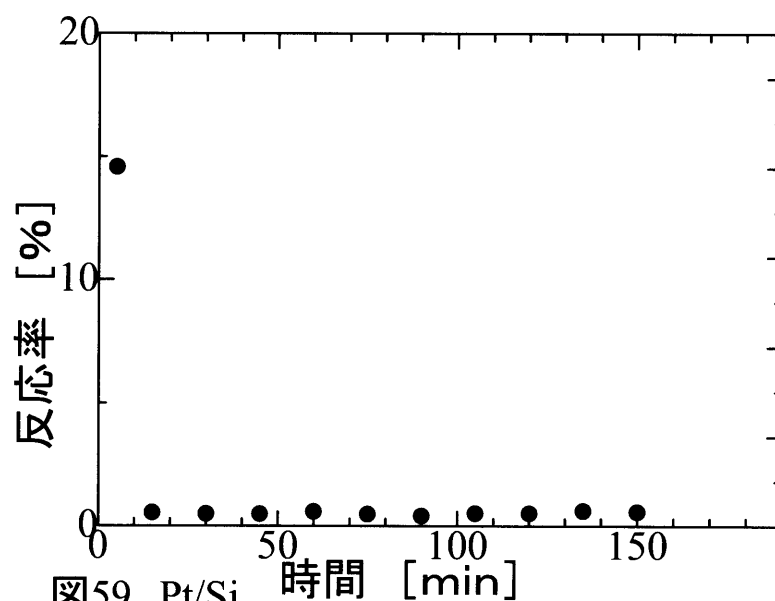


図59 Pt/Si 時間 [min]
 マイクロリアクタ (蛇行型) の反応率
 白金含浸法担持 2.4×10^{-2} mg
 流速 1.02ml/min

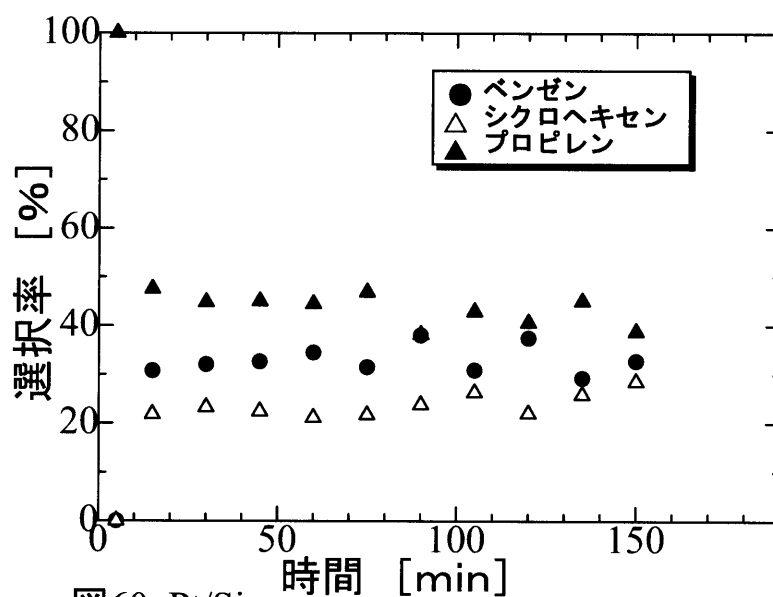


図60 Pt/Si 時間 [min]
 マイクロリアクタ (蛇行型) の選択率
 白金含浸法担持 2.4×10^{-2} mg
 流速 1.02ml/min

2-5 流通管型反応器での実験

2-5.1 実験目的

本研究では、作製したシリコン基板上のチャンネル部分に、いかに高性能な触媒を調製するかが主眼の一つである。そこで本章では、マイクロ触媒反応器の作製と平行し触媒調製の検討を行った。具体的には、（マイクロチャンネルを作製前の）シリコン基板上に各種製法で触媒担体を調製し、この基板を細片にして管型反応器に充填し、シクロヘキサンの脱水素反応で評価を行った。

触媒担体は触媒の表面積を増大させるばかりでなく、主触媒成分との化学的な相互作用により、活性、選択性に影響を与える。そこで、ゾルーゲル法、ミスト熱分解法により Al_2O_3 をシリコン基板上塗布し、白金を担持して活性への影響を検討した。

2-5.2 実験方法

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液をシリコン基板上に作成した触媒担体上に図 61 のように含浸法で 1.5ml (7.0mg) 担持し、触媒活性を比較した。

担体には未処理のシリコン基板 (Si)、ゾルーゲル法でアルミナを担持したシリコン基板 (Al_2O_3)、ミスト熱分解法でアルミナを担持したシリコン基板 (Al_2O_3) を選んだ。

装置図を図 62 に示す。触媒担持済みシリコン基板 (19.6cm^2) を小片に切断し内径 6 mm のパイプレス管に充填した管型反応器を用い、常温でキャリアー N_2 をシクロヘキサン (液) に流通させた後、 5°C に保ってあるコンデンサーを通して飽和蒸気とした原料ガスを流通させた。

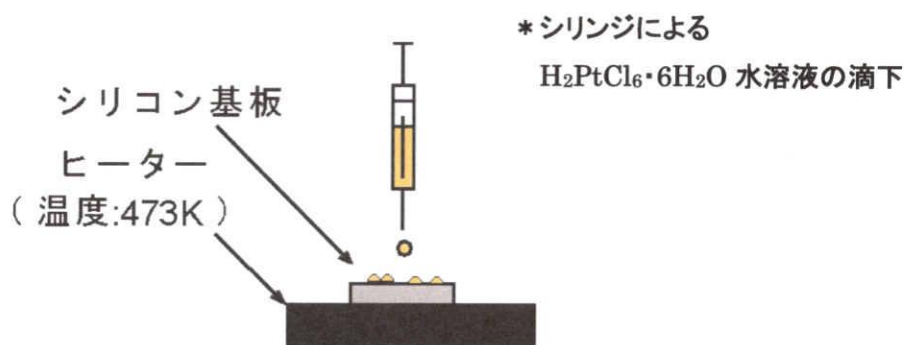


図 61 含浸法の概略図

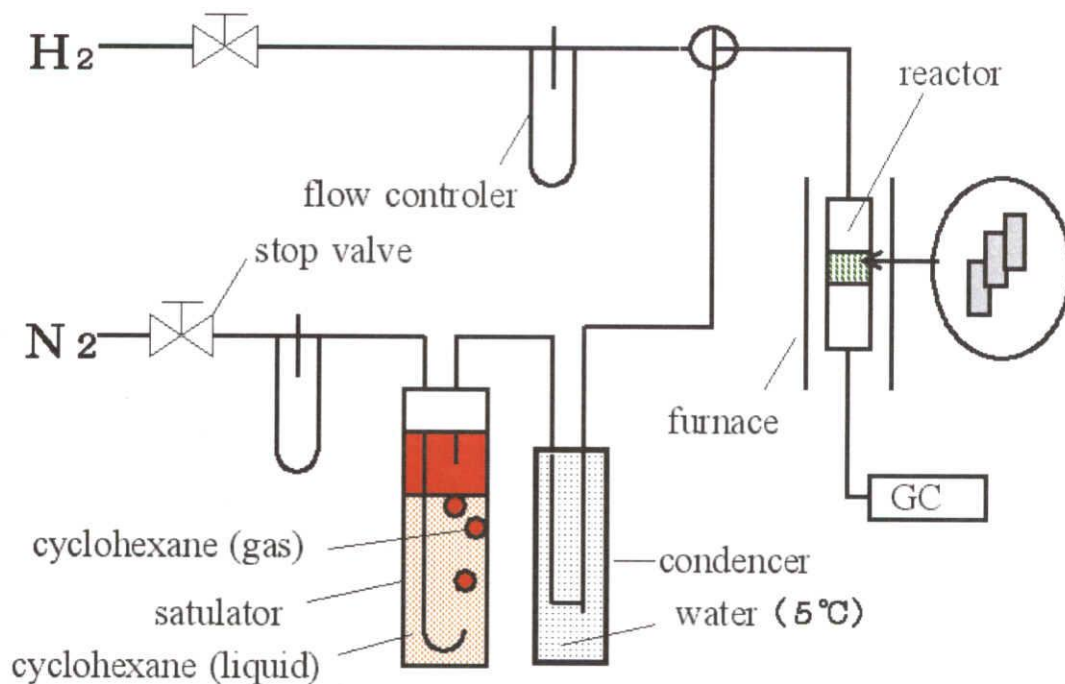


図 62 流通管型反応器装置図

2-5.3 実験条件

シクロヘキサン脱水素反応実験の標準実験条件を以下に示す。

白金担持量	7.0mg
反応温度	723K
前処理温度	773K
前処理時間	5 時間
パージ時間	1 時間
C_6H_{12} の供給濃度	0.99mol/m^3
N_2 供給ガス流量	$8.30 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$ (パージ)
H_2 供給ガス流量	$2.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$
N_2 供給ガス流量	$5.30 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$ $4.12 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$
C_6H_{12} 流量 F_{A0}	$5.25 \times 10^{-8} \text{mol/s}$

2-5.4 アルミナ触媒担体調製

アルミナ触媒担体調製ではゾルゲル法（水溶媒法）、ゾルゲル法（アルコール溶媒法）、ミスト熱分解法（553K）、ミスト熱分解法（343K）を用いた。それぞれの調製法を以下に説明する。

2-5.4-1 ゾルゲル法（水溶媒法）^{23)、24)}

以下の手順によりシリコン基板にアルミナの成膜を試みた。

- ① 四つ口の丸底フラスコ（還流コンデンサと三つのストッパー付き）にアルミニウムイソプロポキシド（92mmol）と 150ml の蒸留水を入れ 353K に保ち 24 時間加水分解する。
- ② 加水分解後、ストッパーをフラスコから外し、アルコールを追い出す。
（2 時間、363K）
- ③ 再びストッパーをつける（1 時間）
- ④ 9.2mmol の硝酸を加えベーマイトゾルを作る。（353K、24 時間）
- ⑤ スピンコーターでベーマイトゾルを約 100rpm、3 s で 6 時間酸化焼成したシリコン基板にスピンコート。
- ⑥ 基板をデジケーターの中に入れ、室温で一晩自然乾燥させる。
- ⑦ 基板を炉に入れて温度を 1K/min で上昇させ 1073K で 1 時間焼成する。
その後、自然放冷し室温にする。

2-5.4-2 ゾルゲル法（アルコール溶媒法）²²⁾

以下の手順によりシリコン基板にアルミナの成膜を試みた。

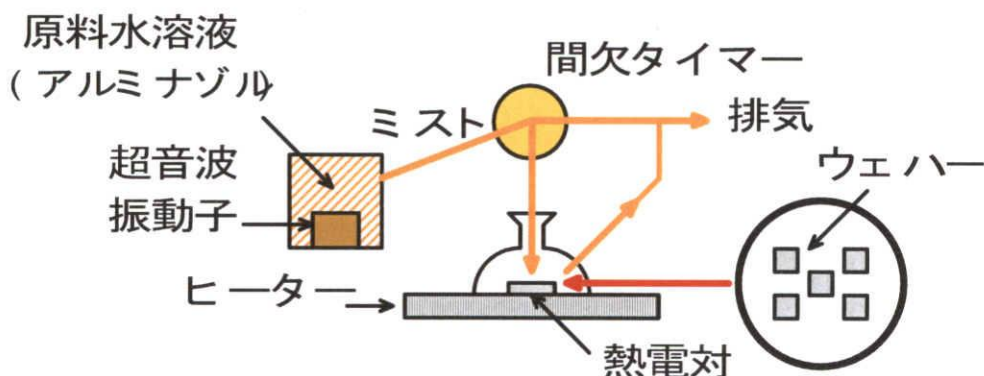
- ① アルコール：アルコキシド=10：1、アセチルアセトン：アルコキシド=1：1 のモル比の溶媒を準備する。
- ② 水とアルコールの混合液をゆっくり攪拌しながら加える。
（沈殿を起こらず、透明な溶液にするために）
- ③ 最終的に 溶媒：アルコキシド=20：1 とする。
- ④ pH の値を 4.5 にするために硝酸を加える。
- ⑤ モル比を水：アルコキシド=2：1 とする。
- ⑥ 室温でかき混ぜ 1～6 h エージングする。
- ⑧ スピンコーターで調製したゾルを約 100rpm、3s で 6 時間酸化焼成したシリコン基板にスピンコート。
- ⑨ 333K のオーブンで 12 h 乾燥させる。
- ⑩ 基板を炉に入れて温度を 2K/min で昇温させ 773K で 5 h 焼成する。
- ⑪ その後、自然放冷し室温にする。

2-5.4-3 ミスト熱分解法

図 63 にミスト熱分解法装置の概要図及び操作条件を示す。超音波振動子によって原料水溶液であるアル

ミナゾルをミスト化する。そしてミスト化した溶液をヒーターで加熱したシリコン基板上に噴霧する。そうすることで、シリコン基板上でミストの水分が蒸発し、微粒子のアルミナを担持させることができる。原料水溶液には、ゾルゲル法の水溶媒法のアルミナ調製の際に使用したアルミナゾルを用いた。また、ヒーターでのシリコン基板の加熱温度は 343K のものと、553K のものの二つを調製した。

間欠タイマーを使い、30 秒間ミストを基板上に噴霧、その後、30 秒間ミストを噴霧せず休止したのち、また 30 秒間噴霧、また 30 秒間休止・・・という操作を繰り返し、2h 運転した。



操作条件

原料:ゾルゲル法(水溶媒法)で調製したアルミナゾル

加熱温度:343K、553K

流量: $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$

噴霧持続時間:30s

休止時間:30s

運転時間:2h

白金担持率:約 0.1wt%

図 63 ミスト熱分解法装置の概要図及び操作条件

2-5.5 実験結果及び考察

ゾルゲル法(水溶媒法)でシリコン基板上にアルミナを調製し、白金を含浸法担持した $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 流通管型反応器での実験結果の反応率を図 64 に、選択率を図 65 に示す。反応開始当初は約 100%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 50%で安定した。選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は 0%であったが徐々に増加し、安定活性において約 3%となった。シクロヘキセンの選択率も反応開始当初 0%であったが時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 30%となった。プロピレンの選択率は反応開始当初約 100%であったが時間の経過とともに低下し、安定活性において約 70%となった。シリコン基板担体の時はプロピレンが生成されなかったのに対しこちらではプロピレンが生成され、分解活性を示し、またシリコン基板だけのものに比べ、アルミナがあることで活性が大きくなるという特

異なる性質が明らかになった。

ゾルゲル法（アルコール溶媒法）でシリコン基板上にアルミナを調製し、白金を含浸法担持した Pt/Al₂O₃/SiO₂ 流通管型反応器での実験結果の反応率を図 66 に、選択率を図 67 に示す。反応開始当初は約 80%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 8%で安定した。選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は 100%であったが徐々に低下し、安定活性において約 20%となった。シクロヘキサンの選択率は反応開始当初約 1%であったが時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 80%となった。プロピレンの選択率は反応開始当初約 2%であったが時間の経過とともに低下し、安定活性において約 5%となった。水溶媒法と比べると、反応率は5分の1程度であり、また、プロピレンが少ないことから分解活性は小さかった。

ミスト熱分解法（343K）でシリコン基板上にアルミナを調製し、白金を含浸法担持した Pt/Al₂O₃/SiO₂ 流通管型反応器での実験結果の反応率を図 68 に、選択率を図 69 に示す。反応開始当初は約 50%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 5%で安定した。選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は 10%であったが徐々に増加し、安定活性において約 60%となった。シクロヘキサンの選択率は反応開始当初約 25%であったが時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 35%となった。プロピレンの選択率は反応開始当初約 60%であったがすぐに低下し、安定活性においては生成しなかった。

ミスト熱分解法（553K）でシリコン基板上にアルミナを調製し、白金を含浸法担持した Pt/Al₂O₃/SiO₂ 流通管型反応器での実験結果の反応率を図 70 に、選択率を図 71 に示す。反応開始当初は約 20%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 3%で安定した。選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は 50%であったが徐々に低下し、安定活性において約 30%となった。シクロヘキサンの選択率は反応開始当初約 50%であったが時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 60%となった。プロピレンの選択率は反応開始当初生成しなかったが時間の経過とともに増加し、安定活性において約 2%となった。

比較のためアルミナ担体をシリコン基板上に調整せず、未処理のシリコン基板に白金を含浸法担持した Pt/Si 流通管型反応器での実験結果の反応率を図 72 に、選択率を図 73 に示す。反応開始当初は約 20%あった反応率は、時間が経過するにつれ徐々に触媒活性は低下し、約 3%で安定した。選択率では、反応開始当初ベンゼンの選択率は 50%であったが徐々に低下し、安定活性において約 30%となった。シクロヘキサンの選択率は反応開始当初約 50%であったが時間の経過とともに上昇し、安定活性において約 60%となった。プロピレンの選択率は反応開始当初生成しなかったが時間の経過とともに増加し、安定活性において約 2%となった。

流通管型反応器で行った実験の反応率を一枚のグラフにまとめ比較したものを図 74 に示す。アルミナを担体とすることで反応率を大きくすることができた。また、調製の仕方により生成物が違ってくということもわかった。ゾルゲル法の水溶媒法で作製したアルミナの分解活性は非常に大きくなり、他の担体では反応率は低いものの、分解活性よりも脱水素活性が高くなった。

図 75～78 に作製したアルミナ担体の表面状態の写真を示す。図 75 のゾルゲル法（水溶媒法）で作製したアルミナ担体は均一で滑らかな膜が形成された。図 79 のゾルゲル法（アルコール溶媒法）で作製したアルミナ担体は水溶媒法で作成したもの比べ、膜が薄く、ひび割れた形の膜がたなったが滑らかな膜が形成された。図 77 のミスト熱分解法（553K）で作製したアルミナ担体はアルミナが微粒子となって基板に担持された。図 78 のミスト熱分解法（343K）で作製したアルミナ担体は 553Kで行ったもの比べ、低温で行

ったので若干担持されたアルミナ粒子は大きいものとなった。

ゾルゲル法の水溶媒法で作製したアルミナ担体触媒の活性が大きかった理由として、

⑤ 作成したアルミナが多孔質になっており、比表面積が増大し、反応速度が増大した

⑥ 主触媒成分 Pt との化学的な相互作用

が考えられる。

以上のことは、ゾルゲル法で作成した Al_2O_3 の担体効果が大きいことを示している。清水ら⁹⁾ の行ったプロパンの脱水素反応では SiO_2 層が担体として大きな効果を果たしたがシクロヘキサンの脱水素反応では Al_2O_3 の存在が必要であることがわかった。したがって本反応の場合、Si をベースとしたマイクロリアクターに対して触媒成分を担持する際、 Al_2O_3 担体をうまく調製する必要がある。

清水⁹⁾ のデータからミスト熱分解法で白金を担持すると高分散担持が可能となり、触媒活性が良かったのでゾルゲル法により Al_2O_3 を担持した後、ミスト熱分解法で白金を担持する手法も期待される。

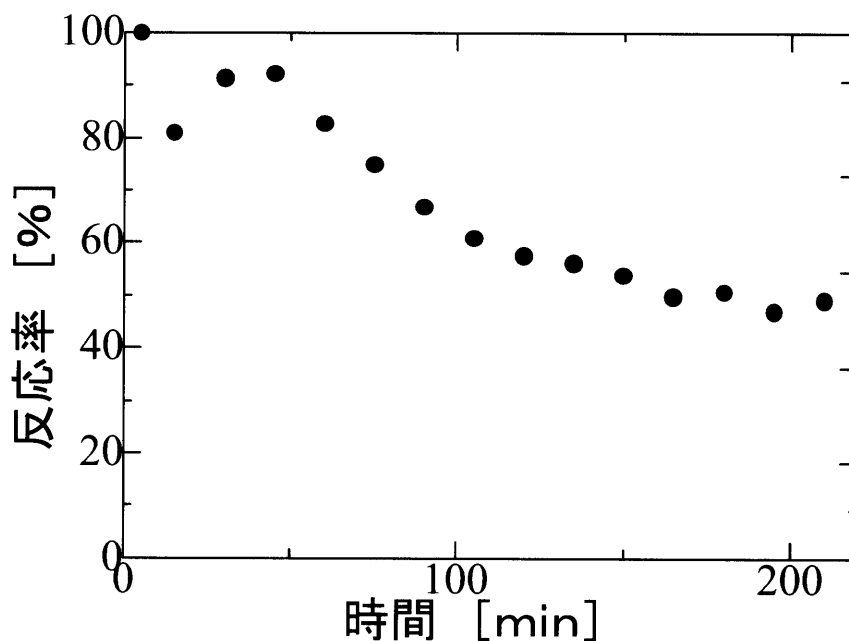


図64 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
ゾルゲル法(水溶媒法)
流通管型反応器の反応率

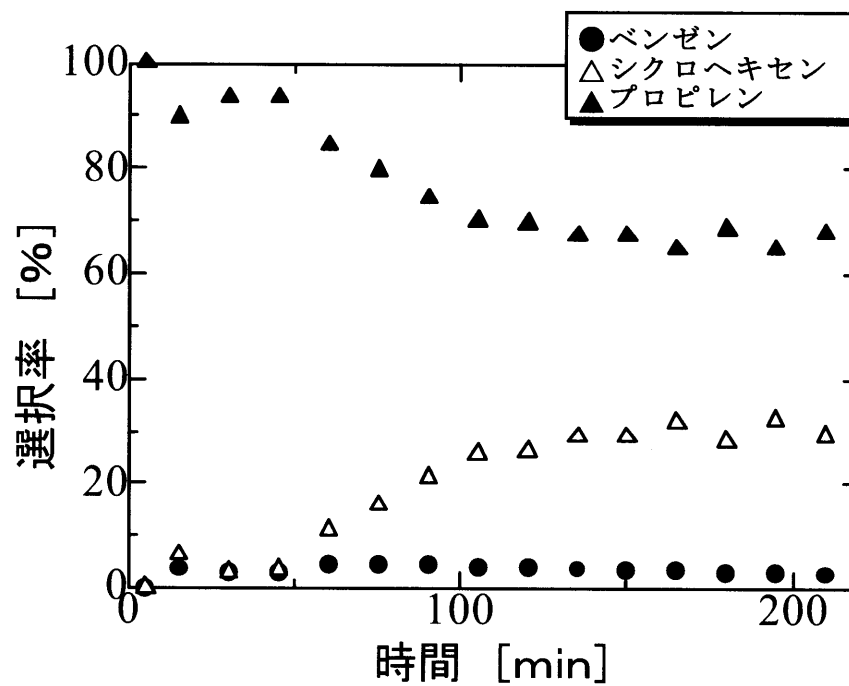


図65 Pt/Al₂O₃/SiO₂
ゾルゲル法(水溶媒法)
流通管型反応器の選択率

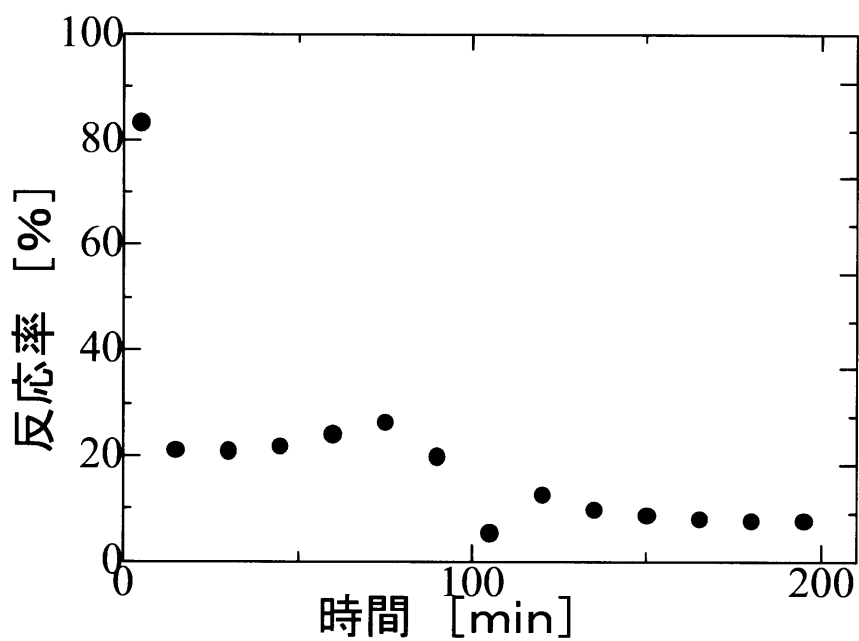


図66 Pt/Al₂O₃/SiO₂
ゾルゲル法(アルコール溶媒法)
流通管型反応器の反応率

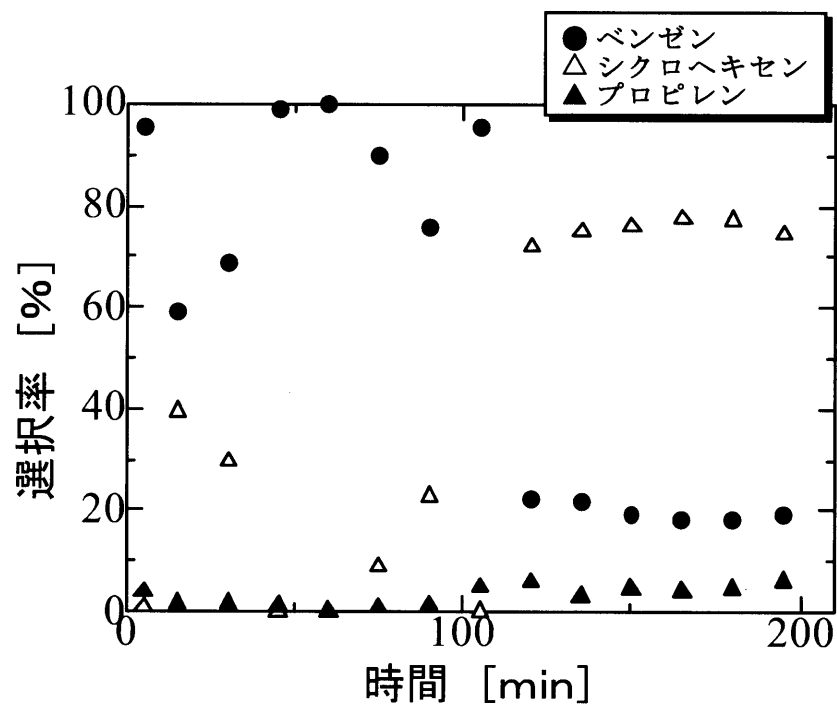


図67 Pt/Al₂O₃/SiO₂
ゾルゲル法(アルコール溶媒法)
流通管型反応器の選択率

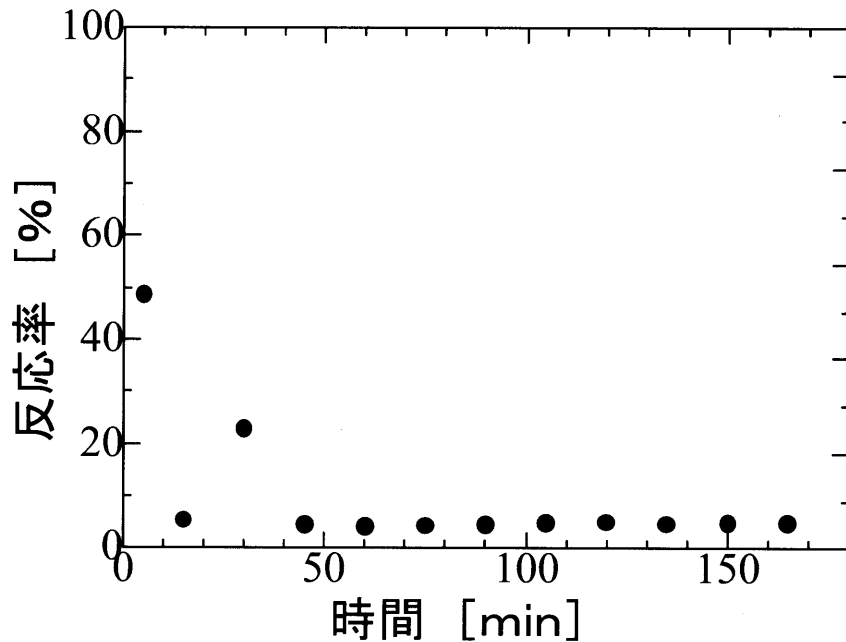


図68 Pt/Al₂O₃/SiO₂
ミスト熱分解法(343K)
流通管型反応器の反応率

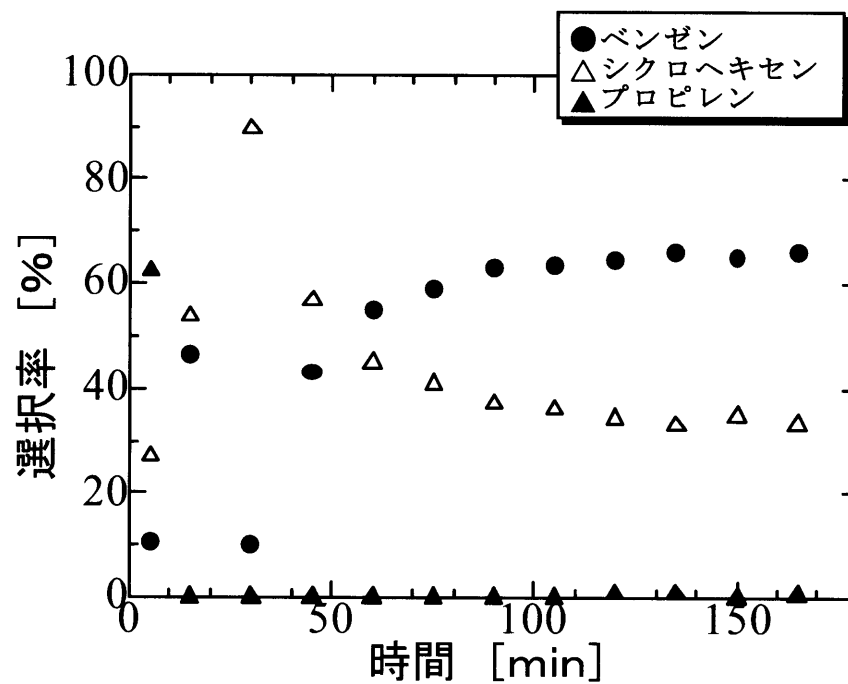


図69 Pt/Al₂O₃/SiO₂
ミスト熱分解法(343K)
流通管型反応器の選択率

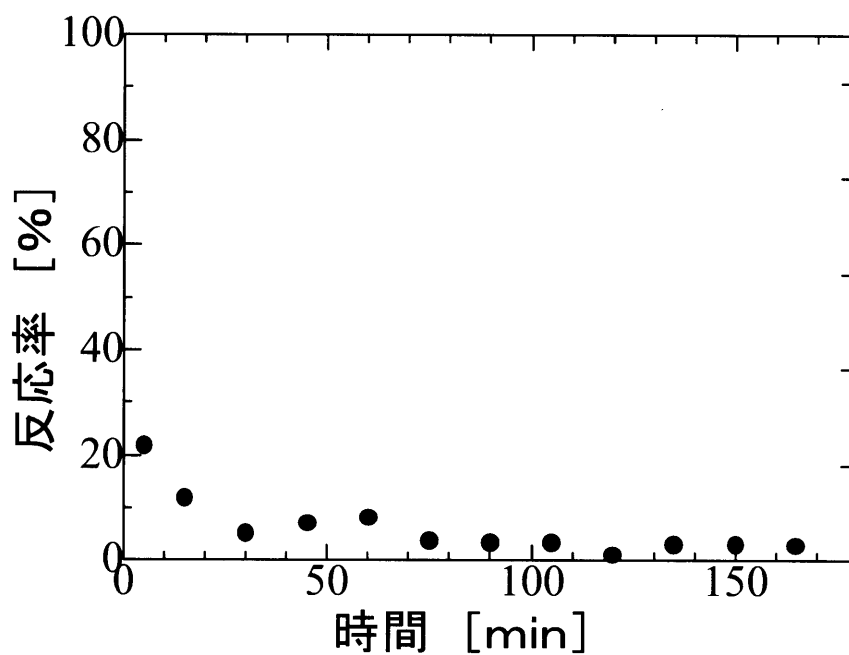


図70 Pt/Al₂O₃/SiO₂
ミスト熱分解法(553K)
流通管型反応器の反応率

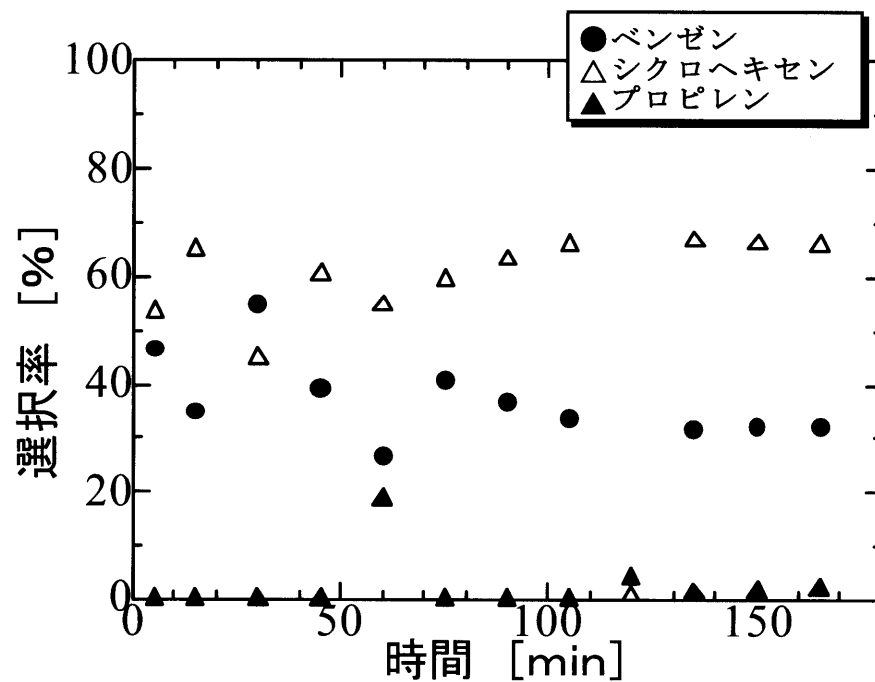


図71 Pt/Al₂O₃/SiO₂
ミスト熱分解法(553K)
流通管型反応器の選択率

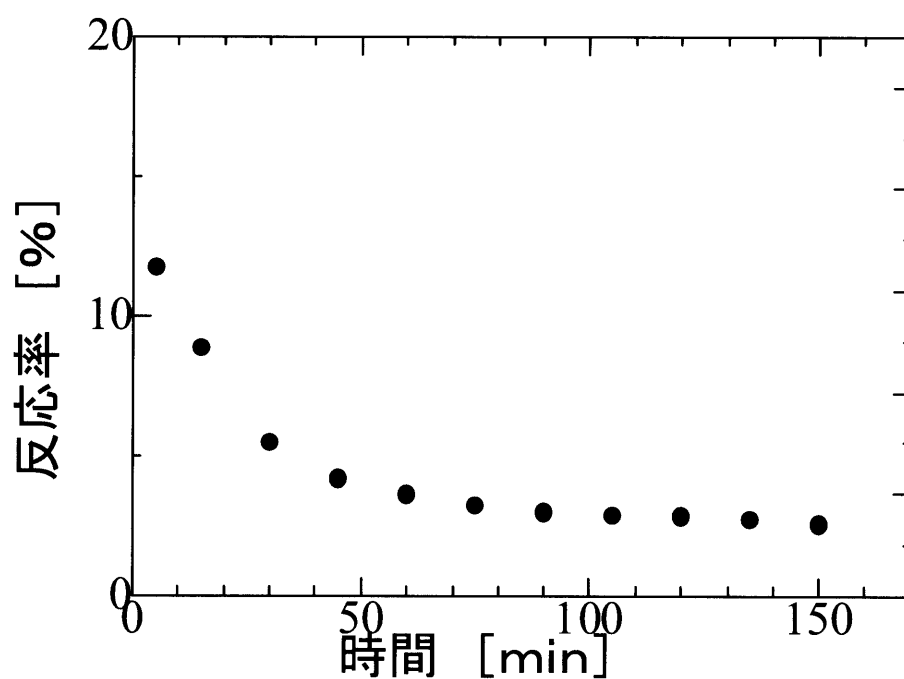


図72 Pt/Si
流通管型反応器の反応率

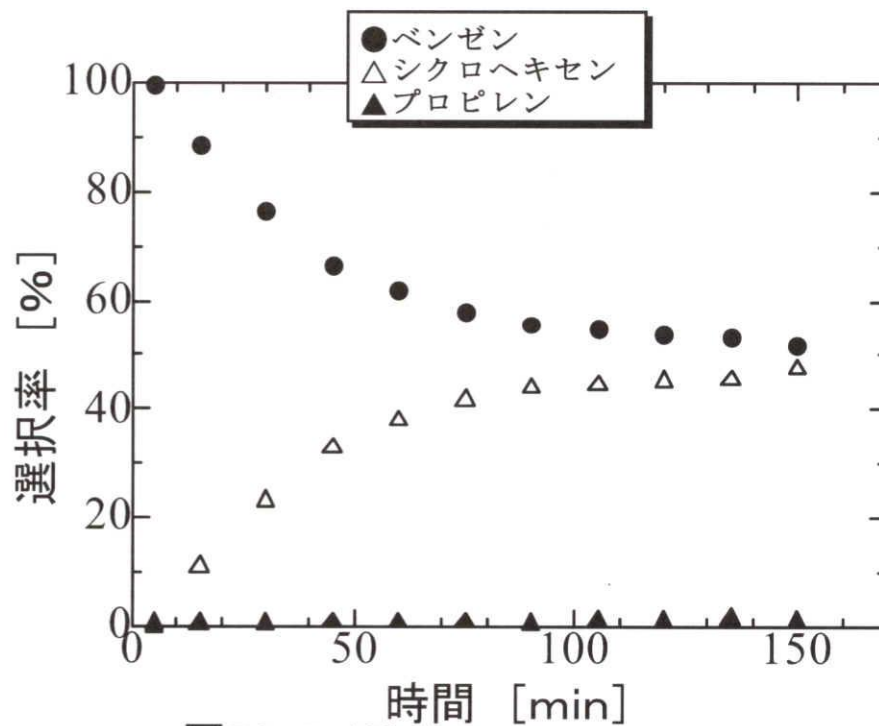


図73 Pt/Si
流通管型反応器の選択率

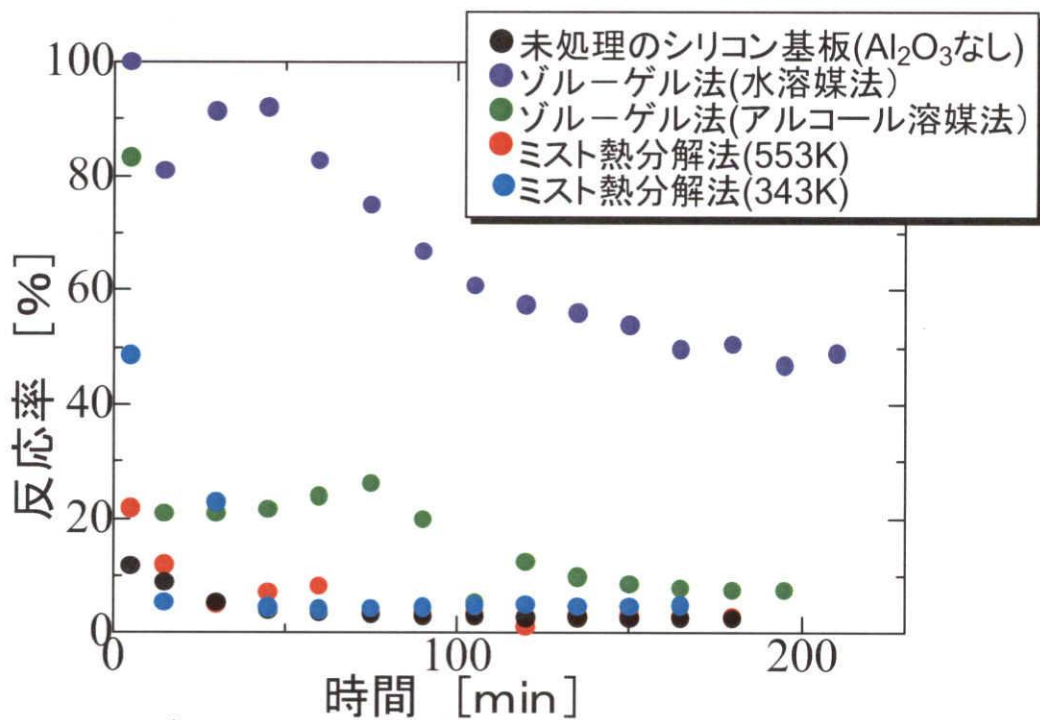


図74 各アルミナ担体調製法での反応率の比較

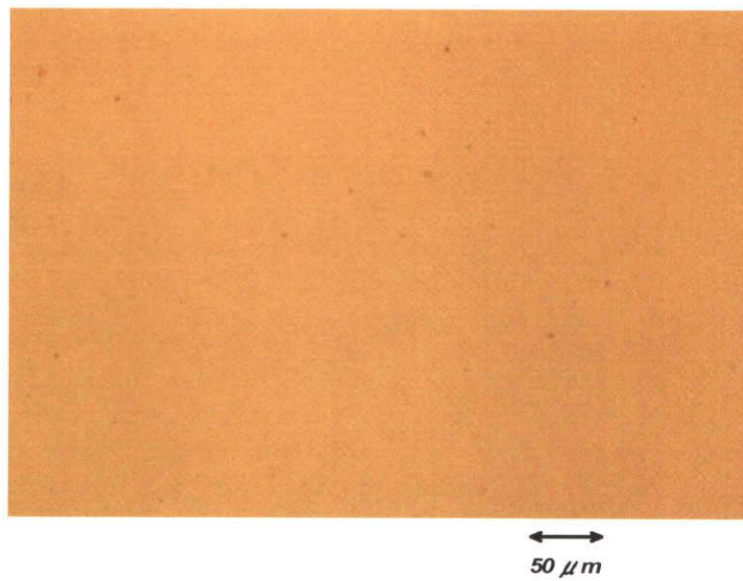


図 75 ゾルゲル法（水溶媒法）の表面状態

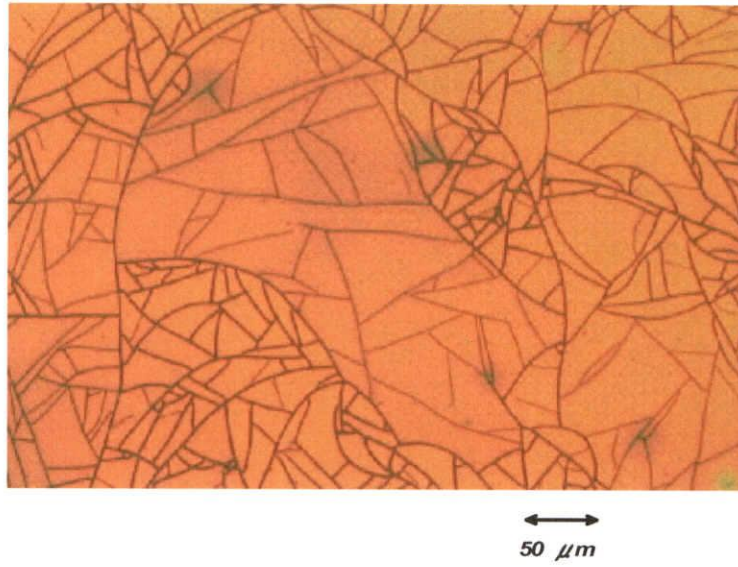


図 76 ゼルゲル法（アルコール溶媒法）の表面状態

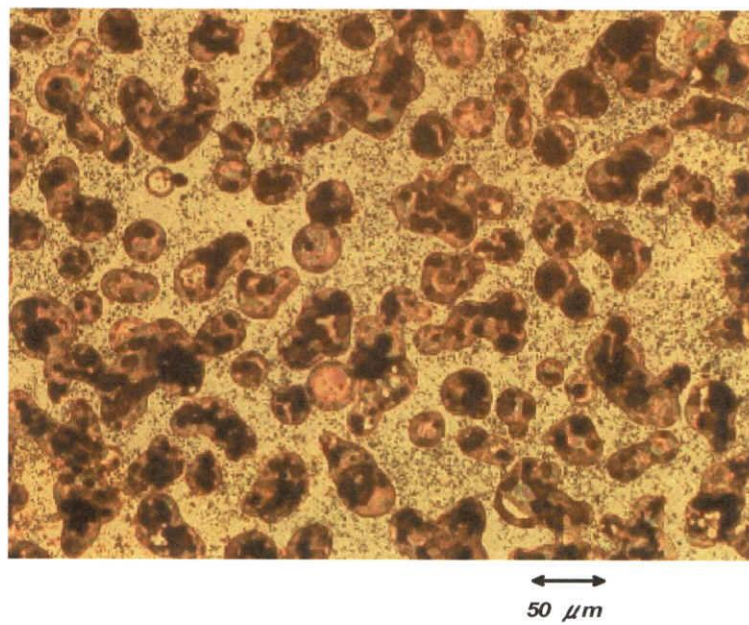


図 77 ミスト熱分解法（553K）の表面状態

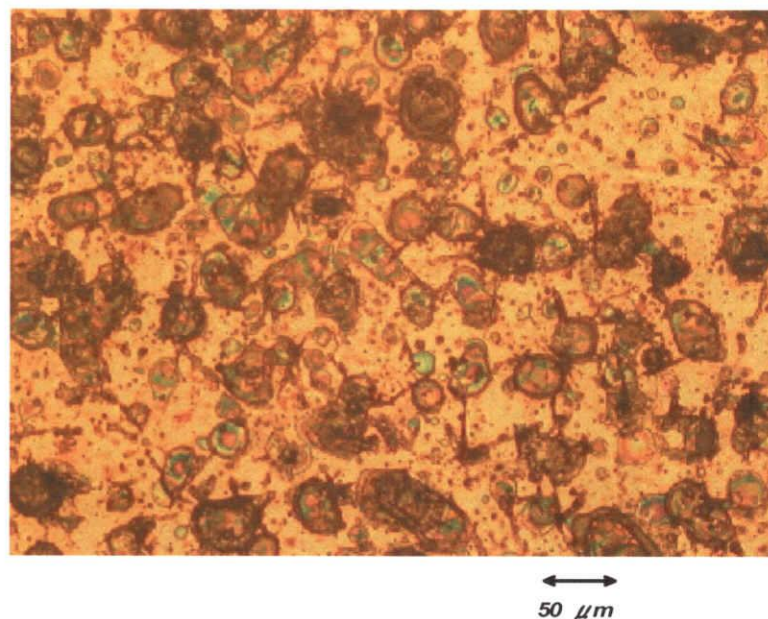


図 78 ミスト熱分解法（343K）の表面状態

2-6 結言

前任者である清水の行った実験、プロパンの脱水素反応⁹⁾ではシリコン基板を酸化し、そこに白金を担持することで、シリコン基板そのものに白金を担持するよりも触媒活性がよくなり、また、6時間酸化処理を行った基板が一番活性が高くなるという結果が得られた。本反応のシクロヘキサン脱水素反応でもシリコン基板を酸化することで触媒活性が良くなり6時間酸化した基板が最適であった。

流通管型反応器での実験においてはゾルゲル法（水溶媒法）で作成した Al_2O_3 の担体効果が大きかった。

こうしたことは、マイクロチャンネル壁に直接触媒活性点を構築するにあたり、ゾルゲル法により作製した均質で平滑な触媒担体膜を選択することの重要性を示している。したがって今後の課題は、触媒機能をより有効に発現させるためには、「マイクロチャンネル内に如何に任意の担体を担持させ、多くの触媒金属種を分散させるか」ということになる。

本研究で試みたミスト熱分解法で白金を担持することで白金を微粒子状態で担持させることが可能である。白金微粒子は集電効果により電子と正孔の再結合を抑制するため触媒活性が持続、向上すると考えられる。

CVDやディップコーティングなど様々な手法が提案されているが、マイクロリアクター作製時に行う陽極接合（400℃、1000V）などの特殊な条件にも耐えうる触媒の調製法が未解決の問題である。反応器を完成させてから触媒を構造化する「ship in bottle」手法として、本研究で試みたゾルゲル法による触媒担体の作成とミスト熱分解法で白金を担持したマイクロリアクターが今後期待される。

参考文献

- 1) JCH 活動報告書「マイクロリアクターロードマップ」(2000)
- 2) 吉田潤一・菅誠治 ケミカル・エンジニアリング、マイクロリアクター・テクノロジーの展望、817-823
- 3) 岡本秀穂 ケミカル・エンジニアリング、生産プロセスとしてのマイクロリアクターの可能性、835-842
- 4) 化学工学会 66 年会予稿、1207 (2001、広島)
- 5) 化学工学 **66**、53-77 (2002)
- 6) R.S.Wegeng et al./Fuel Cells Bulletin **28**、8-13 (2002)
- 7) J.D.Holladay et al./Journal of Power Sources **4630**、1-7 (2002)
- 8) 浅野種正 ケミカル・エンジニアリング、マイクロ加工技術の展望、854-859
- 9) 清水洋臣：触媒反応のためのマイクロリアクターの設計と評価 (2001) 卒業論文
- 10) 道添純二、篠原謙治、丸山達生、前田英明、草壁克己、後藤雅宏、化学工学論文集、**29**.82-86 (2003)
- 11) 坪田敏樹、宮川大吾、草壁克己、諸岡成治、「シリコンウェハ上に作成したマイクロチャンネルを用いる触媒反応装置の試作」、化学工学会論文集 **26**、895-897 (2000)
- 12) N.Ito,H.Tanabe,Y.Shindo and T.Hakuta:SekiyuGakkai.,**28**,No4pp.323-327(1985)
- 13) 大宮館男：修士論文
- 14) 日本化学会編、化学工学便覧 (基礎編Ⅱ) 改訂 2 版、丸善、709 (1982)
- 15) マイクロ化学プロセス技術研究組合
http://www.meti.go.jp/kohosys/press/0004625/0/031021micro.pdf
- 16) 経済産業省：循環型基礎素材産業構築対策調査、グリーンケミストリー調査報告書 (2001)
- 17) 河村義裕、小椋直嗣、勝亦貴司、五十嵐哲、「マイクロリアクターを用いたメタノール改質による水素製造」、化学工学会 67 年会予稿、C318(2002、福岡)
- 18) T.Tagawa,H.Shimizu,H.Yamada,Materials Forum **29** (2005).205
- 19) A.S.Carrillo,T.Tagawa,S.Goto,Mater.Res.Bull.,**36** (2001).1017
- 20) 本田宣昭、「マイクロリアクターの製作手法」、化学工学,**66**,71-74 (2002)
- 21) 伴保隆、「シリコン LSI と化学」、大日本図書 (新産業化学シリーズ/日本化学会編)
- 22) K.Hass-Santo,M.Fichtner,K.Schubert,Applied Cat A:General **220** (2001)79-92
- 23) 作花済夫著、「ゾルゲル法の化学」、(株)アグネ承風社、東京都新宿区西早稲田 3-31-9、(1988)
- 24) B.Yoldas,Am.Ceram.Soc.Bull.**54**(1975)289
- 25) Hao Ge,Guangwen Chen,Quan Yuan,Hengqiang Li,Cat Today**110**(2005).171-178
- 26) Tsutomu Terazaki,Masatoshi Nomura,Keishi et al./Journal of Power Sources **145** (2005)691-696
- 27) Michiya Takagi,Taisuke Maki,Kazuhiro Mae et al./Chem Eng Journal **101**(2004)269-276
- 28) NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (Web Version)
<http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>
- 29) Chun Hu,Yuchao Tang,Characterization and photocatalytic activity of nobel-metal-supported

surface TiO/SiO₂. App. Cat. A: General **253**(2003)389-396

30) H. Vinek, H. Noller, M. Ebel, K. Schwarz, J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1, **73**, 734(1977)

31) 触媒学会編、“固体表面のキャラクタリゼーション”、(株)講談社、東京都文京区音羽 2-12-21、(1985)

3. シリコン基板を用いた マイクロ触媒反応器の作製と触媒調製

目次

3-1 緒言

3-2 マイクロ触媒反応器の作製

3-3 チャンネル壁面への触媒調製

3-4 チャンネル壁面に調製した触媒の評価

3-5 担体の触媒活性への影響

3-1 緒言

マイクロリアクターは、化学反応を行うために使用される3次元構造体であり、固体基板上にマイクロテクノロジーのプロセスによって作成されるものである。通常 $500\text{ }\mu\text{m}$ より小さい直径の流路の中で反応を行う。その構成要素としては、送液部、熱交換部、混合部などがあり、半導体集積回路のように基板上にこれらの要素が集積されている。近年のシリコン基板等の微細加工技術が進歩したことにより、マイクロリアクターの製造が可能となり、その研究・開発が進んできている。

マイクロリアクターの特徴としては、

1 単位体積あたりの表面積が大きい

マイクロリアクターでは、単位体積あたりの表面積を大きくすることができるため不均一反応が効率よく行うことができる。

2 レイノルズ数が小さいため層流が達成しやすい

マイクロスケールの流路ではレイノルズ数が小さくなり、層流が容易に達成しやすいため相分離が簡単になり、二相系の反応や生成物の分離精製が可能になると期待される。また、滞留時間の制御が従来の反応器に比べ容易になり、生成物の制御ができる。

3 温度制御が精密に効率よく行える

装置全体が小さいために熱交換の効率が極めて高い。これにより、精密な温度制御を必要とする反応や、急激な加熱または冷却を必要とする反応が容易に行える可能性がある。また、精密な温度制御により副反応を抑えることができるため、目的化合物の収率向上もはかれる。

4 反応量が小さい

有害な化合物あるいは毒物の製造を行う場合に有効である。ごく少量の毒物を製造後に、全装置を焼却処分することもできる。使用する場所で薬品を製造することで輸送を省くことができ、必要な量だけ生産することができる。

といったものが挙げられる。①の特徴にもあるように、マイクロリアクターを触媒反応に利用できれば、リアクター当りの触媒の比表面積が増大し、反応速度が増大することが予想される。また、マイクロリアクターでの化学物質の製造では、たくさんのマイクロリアクターを並べることによって生成量を増加させる、ナンバリングアップで行う。そのため、ラボスケールからすぐに製造に移ることができるため、従来の反応器のようなスケールアップが必要なく、スケールアップのための時間やコストを削減することができる。これらの特徴からもマイクロリアクターは、単に化学反応装置を小さくしたものというだけでなく、化学プロセスそのものに本質的な影響を与える可能性をもつ新しい形態であるといえる。

本研究では、マイクロリアクターを触媒反応器として用いることを検討し、シリコンマイクロチャンネルの作製およびチャンネルへの触媒担持のための触媒調製を行った。

マイクロリアクターでは、粒子状触媒を充填すると、圧力損失が非常に大きくなる。したがって、流路壁面に直接触媒を担持する新しい触媒調製法が必要である。そこで、シリコン基板上への触媒調製法について、さまざまな可能性を検討した。調製した触媒は1-ブテンの反応によって評価し、脱水素性について考

慮した。

作製したマイクロリアクターで反応を行ったところ、炭素析出によって触媒が劣化してしまった。そこで、炭素析出を防ぐ方法として、アルカリ金属の添加を行い、添加するアルカリ金属の種類や添加量によってどのような影響があるのか調べた。また、担体の状態を変化させることにより、活性に大きな違いがみられた。そのため、キャラクターゼーションとして表面分析を行い、担体による活性の違いを調べた。

マイクロリアクターの流路の形によって、反応性に大きな違いがみられるか調べた。

3-2 マイクロ触媒反応器の作製

3-2. 1 マイクロチャンネルの作製

マイクロ触媒反応器の作製にあたり、まずはマイクロチャンネル（流路構造）の作製に取り組み、検討を行った。反応器の作製には一般に半導体産業で用いられるフォトリソグラフィーの手法を用いた。

フォトリソグラフィーの手法について

フォトリソグラフィーの基礎について以下に示す。

- 1 シリコンの基板を酸化する。
- 2 その上に光硬化性樹脂であるフォトレジストを塗布する。
- 3 作成したいマイクロチャンネルが描かれたマスクでマスクングを行い、電子ビームを照射して露光を行う。
- 4 現像を行い、光のあたった部分には樹脂が形成される。
- 5 エッチングを行い、流路上の酸化膜を取り除く。
- 6 再び酸化処理を行う。

目的のマイクロ触媒反応器の作製では、形成したマイクロチャンネル壁に触媒成分を担持させ、触媒反応器としてのマイクロリアクターを作製する。

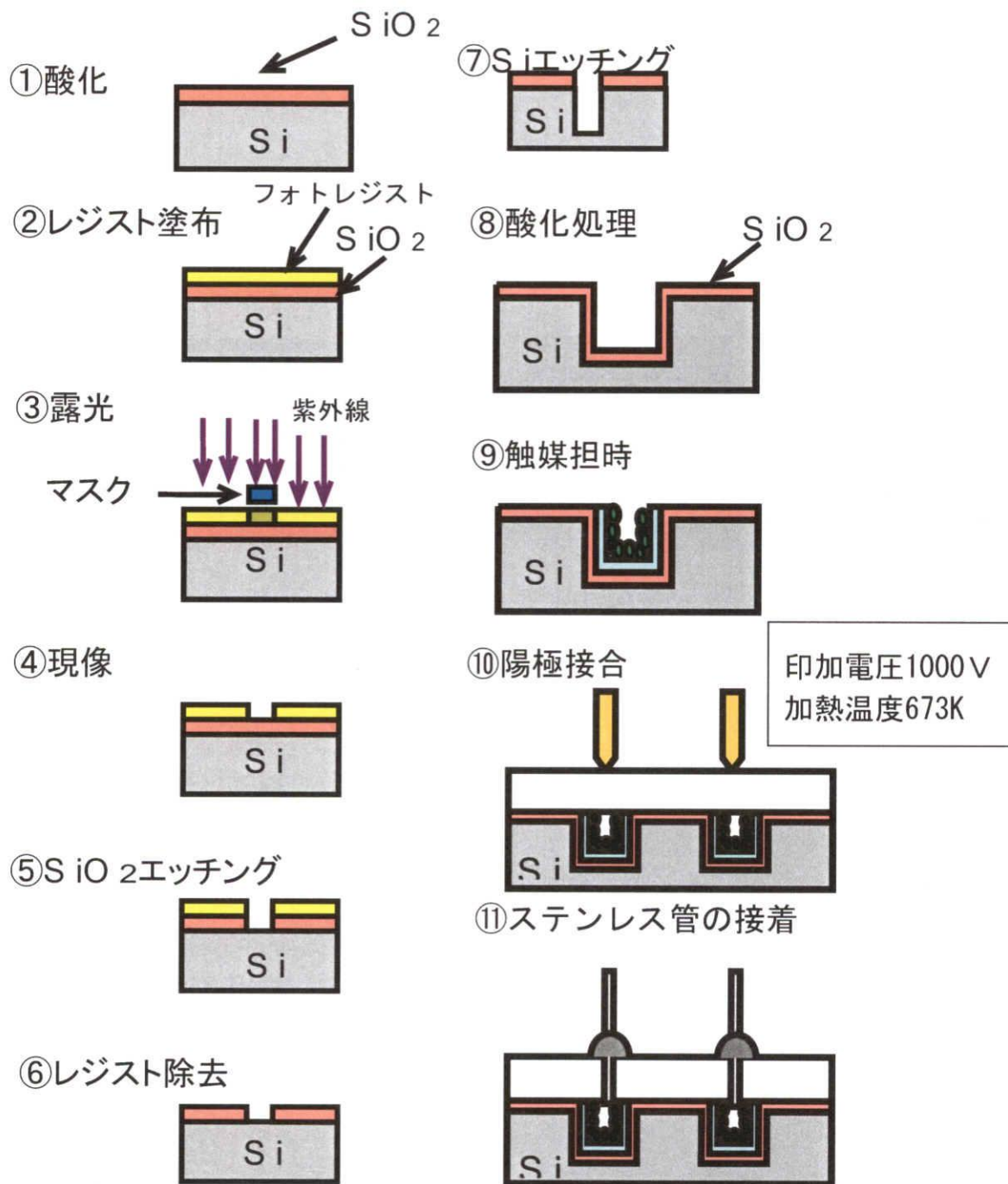


Fig. 1 フォトリソグラフィーの基礎

3-2. 1 マイクロチャンネルのパターン作製とフォトリソグラフィーの実施

Fig.2 の様なチャンネルパターンをパソコンソフトで作製し、A3 サイズの普通用紙に拡大印刷した。それを壁に固定し、照明を用いて明るさを調節しながら一眼レフカメラで撮影した。そして現像したフィルム上に描写されたチャンネルパターンをマスクとして用いることを考えた。

顕微鏡で観察したところ、各々の線の太さが均一で、明瞭な線が得られた。(流路幅：約 $500\mu\text{m}$) そこでフィルムを切り取り、ガラス板に接着剤を用いて貼り付けた。これを用いてクリーンルームにてフォトリソグラフィーを行った。

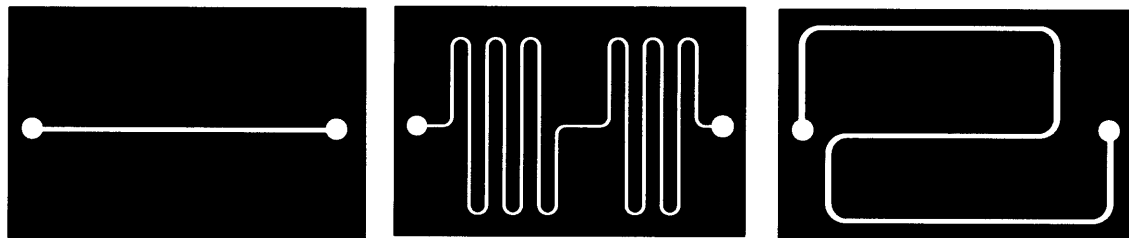


Fig.2 マスクパターン

チャンネル作製までの手順

- ・シリコン基板をアセトン中で超音波洗浄

↓

・酸化物層形成 ・ ・ ・ 空气中 1273K で 6 時間熱処理

↓

・シリコン基板洗浄 ・ ・ ・ ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$) 10min
 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$) 10min

↓

・ベーキング ・ ・ ・ 423K、10min

↓

・レジスト塗布 ・ ・ ・ スピナーを用いてレジスト（東京応化工業 EPPR 型ネガ型フォトリソグレイ）を塗布

↓

・プリベーキング ・ ・ ・ 373K、20min

↓

・露光 ・ ・ ・ 紫外線照射 7s

↓

・現像 ・ ・ ・ 現像液 2min 浸漬後、リンス液 30s 浸漬

↓

・ポストベーキング ・ ・ ・ 383K、20min

まずシリコン基板の洗浄を行った。沸騰させた王水 ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$) 中にカットしたシリコン基板を入れ、10 分後取り出して超純水で洗浄した。その後、沸騰させた ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$) 中に基板を入れ、10 分後取り出して超純水で洗浄した。その後、窒素ガンで水分をとばした。

続いてシリコン基板にレジストを塗布する前に 423K に設定したベーク炉に 10 分間入れることで水分を取り除いた。その後レジスト（東京応化工業製 EPPR 型ネガ型フォトリソレジスト）をシリコン基板に塗布した。シリコン基板へのレジストの塗布むらを防ぐため、レジスト塗布の際に用いるスピナーの回転数と回転時間を調節し、レジストを塗布した。750rpm の回転数に設定し、12s 回転させるといった方法が最もレジストの塗布状態が良かった。

その後 373K に設定したベーク炉で 20 分間プリベークした。その後、露光するため露光装置（マスクアライナー）に基板とマスクをセットし、10 秒間紫外線を照射して露光した。続いて、現像するため現像液に 2 分間浸した後、リンス液に約 30 秒間浸してすすぎを行い 383K の炉で 20 分間ベークした。

その後、以上の様にしてレジストをのせたシリコン基板を研究室に持ち帰り、ウェットエッチングを用いてマイクロチャンネルを作製した。次にエッチング方法について列記する。

3-2.2 ウェットエッチング（マイクロチャネルの作製）

パターンを転写したシリコン基板を研究室に持ち帰り、 $\text{HF}\cdot\text{NH}_4\text{F}$ 混合水溶液及び TMAH 溶液を用いてエッチングを行い、流路を作製した。マイクロチャネル上に露出する SiO_2 のエッチングには、 HF に緩衝剤として NH_4F を加えた $\text{HF}\cdot\text{NH}_4\text{F}$ 混合水溶液によるウェットエッチングを 10 分を行い、剥離液を用いてレジストを剥離した。アセトン洗浄後、 TMAH （テトラメチルアンモニウム＝ヒドロキシド）溶液で Si のエッチングを行ってマイクロチャネルを作製した。

・ エッチング方法

$\text{HF}\cdot\text{NH}_4\text{F}$ 混合水溶液（質量基準で $\text{HF} : \text{NH}_4\text{F} : \text{H}_2\text{O} = 0.07 : 0.34 : 0.59$ ）エッチング 10 min
→ レジスト剥離 → アセトン洗浄 → TMAH 溶液（25%）エッチング 8.5h

ウェットエッチングを行い作製したマイクロチャネルを Fig.3 に示す。流路の深さを測定したところ $100\mu\text{m}$ であった。

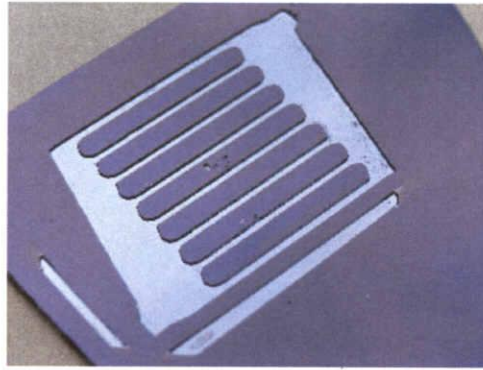


Fig.3 作製したマイクロチャンネル

ここまでのシリコン基板への操作をまとめた概要図を Fig.4 に示す。

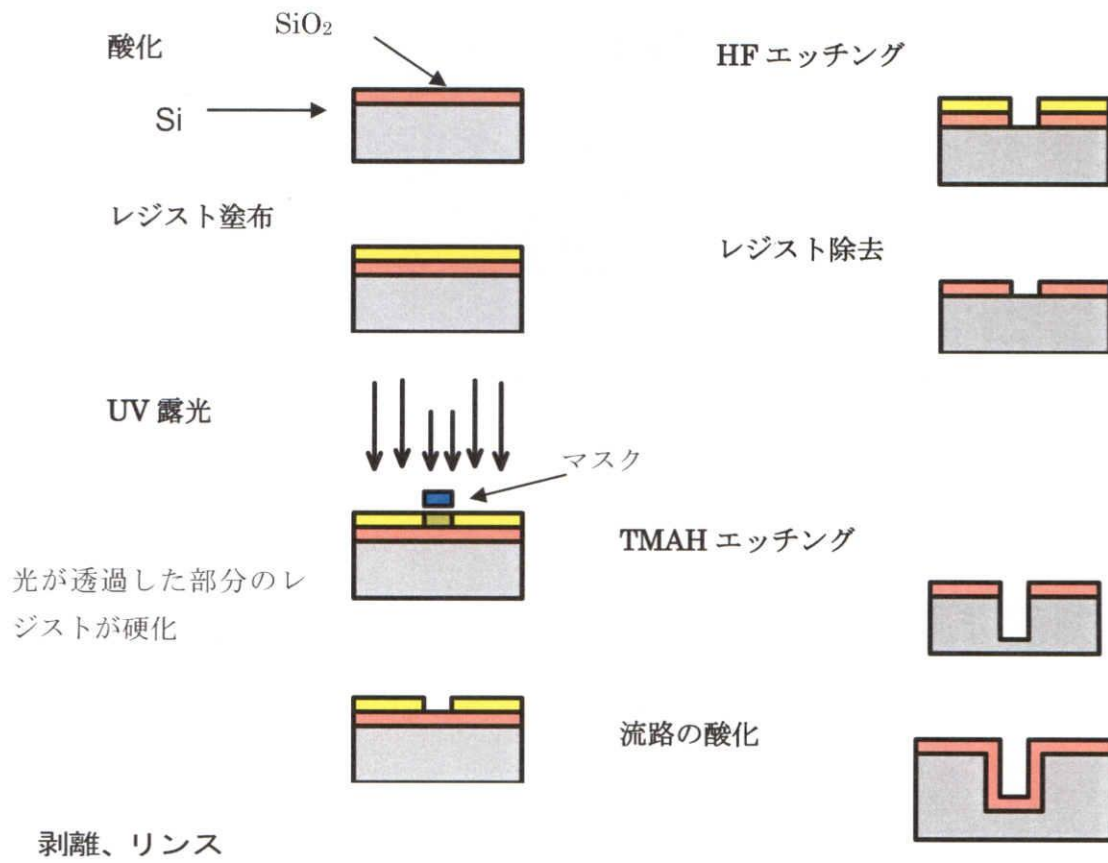


Fig4 マイクロチャンネルの作製行程

3-2.3 リアクターカバーのためシリコン基板とガラス板の接合について

シリコン基板とガラス板の接合には陽極接合を用いて行った。陽極接合の構成を Fig.5.6 に示す。

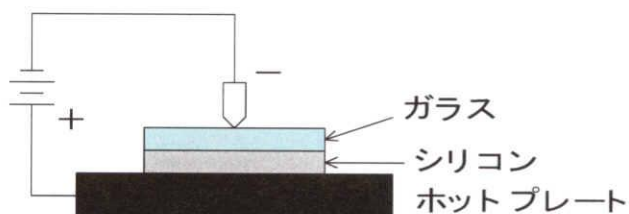


Fig.5 陽極接合の構成図

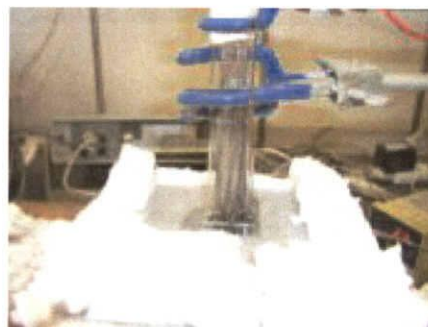


Fig.6 陽極接合装置図

陽極接合の構成としては、ホットプレートの上にシリコン基板を置き、その上にパイレックスガラスを載せる。陰電極は上部のパイレックスガラスの上面にあてる。その際の印加電圧が 200～1000V、加熱温度が 453～773K とされ、シリコン基板とパイレックスガラスの表面原子が共有結合をつくることで両方が接合されるといった方式である。詳細については、加熱状態ではガラスは導電性を持つ固体電解質とみなすことができるため、正電荷を持つナトリウムイオンは陰極に集まっていく。するとシリコンとの界面付近に空間電荷の領域ができるため、電圧降下のほとんどがこの空間電荷層にかかる。ガラスとシリコンの界面には強い電界が加わり、両者は静電力により引き合って接触する。そして表面原子が共有結合をつくることで両方が接合するとされる。

実験では、印加電圧 1000V、温度 673K で行いマイクロチャンネルとパイレックスガラスでカバーした。パイレックスガラスには原料ガス供給口となる貫通孔があけてあり、シリコン基板側のガス供給口部分と位置が合うようにして両方を重ね、接合できるようにした。接合後の様子を Fig.7 に示す。

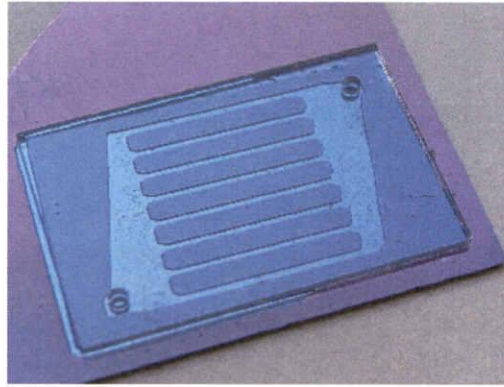


Fig.7 陽極接合後の様子

3-2. 4 ガス出入り口とステンレス管の接着

陽極接合した後のシリコン基板のガス出入り口に、アロンセラミックでステンレス管を接着した。このとき、ガスが流れるようにステンレス管の先は斜めにしておく。Fig.8 にステンレス管を接着した後のシリコン基板を示す。

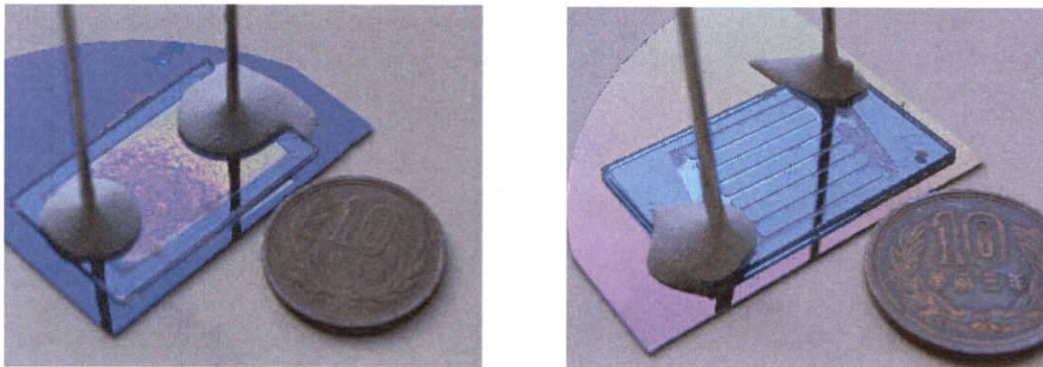


Fig.8 作製したマイクロリアクター

3-3 チャンネル壁面への触媒調製

3-3.1 触媒調製方法の検討

マイクロリアクターは流路幅が数百 μm 以下と非常に小さいため、従来の触媒反応器のように固体触媒を充填すると圧力損失がかなり大きくなってしまいます。そのため、マイクロリアクターの特徴である単位体積辺りの器壁面積が大きいことを利用し、流路壁面に触媒を担持することを検討した。そこで、どのような触媒調製方法が有マイクロリアクターでの触媒調製に有効であるか調べるために、鏡面状のシリコン基板に白金触媒、アルミナ担体またはチタニア担体をいくつかの調製方法を用いて触媒調製を行い、その触媒活性について調べた。

3-3.1-2 シリコン基板への触媒の調製

シリコン基板の小片に白金を担持した触媒を調製した。まずシリコン基板をアセトンで超音波洗浄した後、炉の中に入れて 1273K で熱処理を行った。この際の熱処理時間は、6 時間とした。質量の増加及び表面積の増加から、シリコン基板上に酸化膜が形成されたと考えられる。これにより 6 時間の熱処理で $1\ \mu\text{m}$ の酸化物層が形成したと考えられる¹⁷⁾。

形成した SiO_2 層に白金触媒を担持するため、いくつかの触媒担持法を行った。

(1) 含浸法

あらかじめ質量を測ったシリコン基板上に、ヘキサクロロ白金酸六水和物水溶液 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を滴下し、含浸法により担持させた。実験方法はシリコン基板をホットプレート上に 453K で加熱し、 0.012mol/l ヘキサクロロ白金酸六水和物水溶液 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) をシリンジで滴下する。水分蒸発後、炉に入れ、 573K で 2 時間焼成する。(Fig.3-1)

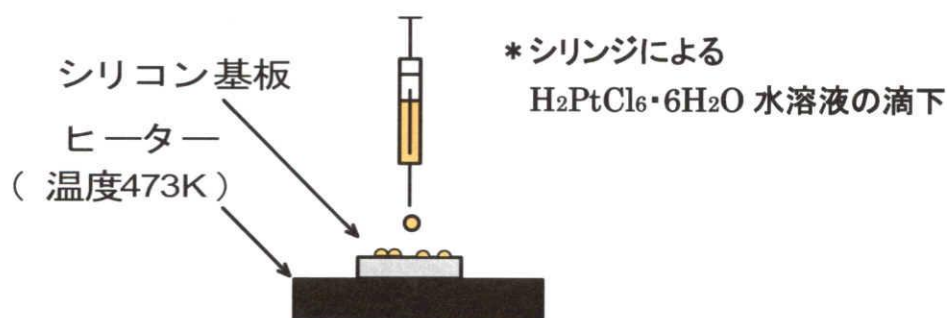


Fig.3-1 含浸法の概略図

(2) ミスト熱分解法

アルミナを担持したシリコン基板上を 180°C に加熱し、超音波噴霧器で溶液をミスト状にしてシリコン基板に噴霧して触媒を担持した。実験方法は Fig.3-2 のように超音波噴霧器で溶液をミスト状にして、アスピレーターで吸引して 453K で熱せられたシリコン基板に噴霧時間 30 秒、乾燥時間 30 秒で 3 時間噴霧

して触媒を担持した。

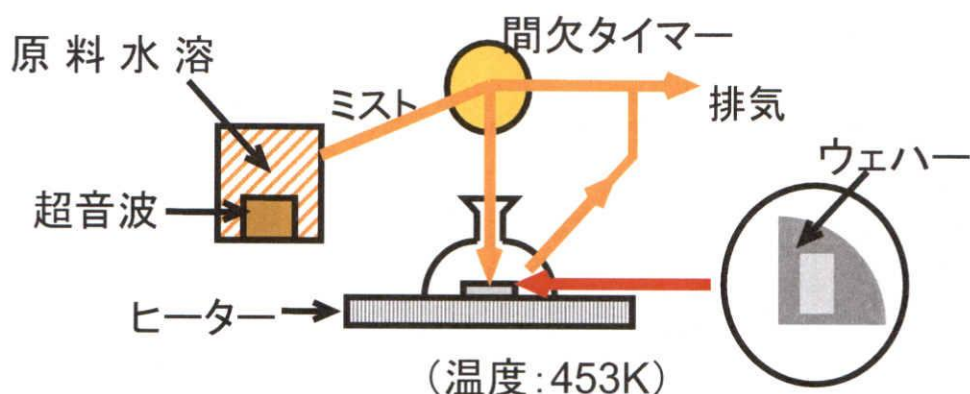


Fig.3-2 ミスト熱分解法装置概要

操作条件

Temperature	453K
Flow rate	$2.5 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$
Interval time	30s
Spray time	30s

(3) ゴルゲル水溶媒法¹⁸⁾

アルミニウムイソプロポキシドの加水分解を水溶媒中で行う「ゴルゲル水溶媒法」を用いてシリコン基板にアルミナを担持する。実験方法は以下のように行った。

- ① 四つ口の丸底フラスコ（還流コンデンサーと三つのストッパー付き）にアルミニウムイソプロポキシドを 0.092mol と蒸留水を 150ml 入れ、乾燥窒素を通じ、還流冷却器をつけて、353K で攪拌しながら 24 時間加水分解した。
- ② 加水分解後、ストッパーをフラスコから外して 2 時間、363K で攪拌し、アルコールを追い出す。
- ③ ストッパーをつけ 1 時間攪拌する。
- ④ 0.092mol の硝酸を加え、353K で 24 時間攪拌し、ペーマイトゾルを作る。
- ⑤ シリコン基板にアルミナゲルを塗布する。
- ⑥ アルミナゲルを塗布したシリコン基板をデシケータの中に入れ、室温で一晩乾燥させる。
シリコン基板を炉に入れて、温度を 1K/min で昇温して 1073K で 1 時間焼成させる。

(4) ゴルゲルアルコール溶媒法（アルミナ担体）¹¹⁾

アルミニウムイソプロポキシドの加水分解をアルコール溶媒中で行う「ゴルゲルアルコール溶媒法」を用いて、シリコン基板にアルミナを担持した。実験方法は以下方法で行った。

- ① 四つ口の丸底フラスコ（還流コンデンサーと三つのストッパー付き）にアルミニウムイソプロポキシドを 20.4g とアセチルアセトンを 10.0g、エタノールを 46.1g 加え、室温で攪拌する。
- ② 水とアルコールの混合溶液（水：1.8g、エタノール：46.1g）をゆっくりと加える。

- ③硝酸を加えて pH を 4.5 にする。室温で 6 時間攪拌して、ペーマイトゾルを作る。
- ④シリコン基板にディップコーティングでチタニアゲルを塗布する。
- ⑤スピコートしたシリコンウェハをデシケータの中に入れ、室温で 1 時間乾燥させ、337K で 6 時間乾燥を行う。
- ⑥シリコンウェハを炉に入れて、温度を 4K/min で昇温して 773K で 5 時間焼成した。

(5)ゾルゲルアルコール溶媒法（チタニア担体）¹¹⁾

ゾルゲルアルコール溶媒法を用いて、シリコン基板にチタニアを担持した。実験方法は以下方法で行った。

- ①四つ口の丸底フラスコ（還流コンデンサーと三つのストッパー付き）にチタンテトライソプロポキシドを 28.4g とアセチルアセトン 10.0g、2-エトキシブタノールを 118.1g 加え、室温で攪拌する。
- ②水とアルコールの混合溶液（水：1.8g、2-エトキシブタノール：118.1g）をゆっくりと加える。
- ③硝酸を加えて pH を 4.5 にする。室温で 6 時間攪拌し、ペーマイトゾルを作る。
- ④シリコン基板にディップコーティングでチタニアゲルを塗布する。
- ⑤スピコートしたシリコンウェハをデシケータの中に入れ、室温で 1 時間乾燥させ、337K で 6 時間乾燥を行う。
- ⑦ シリコンウェハを炉に入れて、温度を 4K/min で昇温して 773K で 5 時間焼成した。

3-3. 2 触媒活性の評価

3-3. 2-1 実験装置

調製した触媒を用いて、1-ブテンの脱水素反応、異性化反応を行った。実験は流通式で行い、調製した触媒 2.0g を 3mm 幅にカットして、パイレックスガラス管（外径 10mm、内径 8mm、長さ 59cm）に石英砂を用いて、サンプルの表面同士が接触しないように充填した。

反応は Fig.3-3 に示すようなパルス反応器で行った。パルス反応器はキャリアーガスである He が反応管を通してガスクロのカラムに流れている。そのため、反応物をパルスでキャリアーガスに注入すると、反応物が反応器で反応したあと、ガスクロマトグラフィーで分析できるようになっている。反応物は 1-ブテンを注射器で 0.3ml 注入した。

反応条件：反応温度 573K、673K、773K

出口ガスの検出：FID ガスクロマトグラフを用い、キャリアーガスはヘリウムガスである。カラム充填材は VZ-7 で 6m、インジェクション温度 323K、カラム温度 313K で行った。

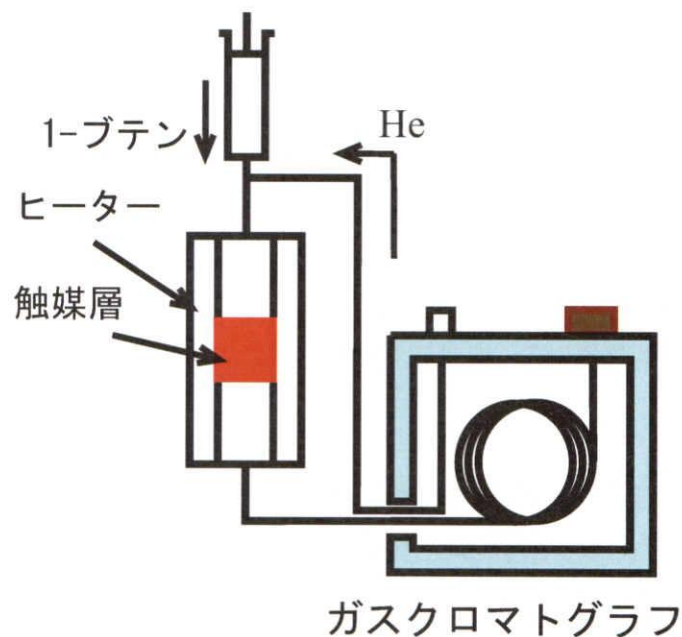


Fig. 3-3 反応装置図

出口成分には副反応として、メタン及びエチレン、プロピレンが検出された。出口のガス成分より、炭素基準の 1-ブテンの反応率及びブタジエン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテンの選択率を計算した。以下にその計算方法を示す。

$$\text{反応率} = 100 \times \frac{(n\text{CH}_4 + 2n\text{C}_2\text{H}_4 + 3n\text{C}_3\text{H}_6 + 4n\text{C}_4\text{H}_{10} + 4n\text{cis-2-C}_4\text{H}_8 + 4n\text{trans-2-C}_4\text{H}_8 + n\text{C}_4\text{H}_6)}{(n\text{CH}_4 + 2n\text{C}_2\text{H}_4 + 3n\text{C}_3\text{H}_6 + 4n\text{C}_4\text{H}_{10} + 4n\text{C}_4\text{H}_8 + 4n\text{cis-2-C}_4\text{H}_8 + 4n\text{trans-2-C}_4\text{H}_8 + n\text{C}_4\text{H}_6)}$$

選択率(ブタジエン)

$$= 100 \times \frac{4n\text{C}_4\text{H}_6}{(n\text{CH}_4 + 2n\text{C}_2\text{H}_4 + 3n\text{C}_3\text{H}_6 + 4n\text{C}_4\text{H}_{10} + 4n\text{cis-2-C}_4\text{H}_8 + 4n\text{trans-2-C}_4\text{H}_8 + 4n\text{C}_4\text{H}_6)}$$

選択率(cis-2-ブテン)

$$= 100 \times \frac{4n\text{cis-2-C}_4\text{H}_8}{(n\text{CH}_4 + 2n\text{C}_2\text{H}_4 + 3n\text{C}_3\text{H}_6 + 4n\text{C}_4\text{H}_{10} + 4n\text{cis-2-C}_4\text{H}_8 + 4n\text{trans-2-C}_4\text{H}_8 + 4n\text{C}_4\text{H}_6)}$$

選択率(trans-2-ブテン)

$$= 100 \times \frac{4n\text{trans-2-C}_4\text{H}_8}{(n\text{CH}_4 + 2n\text{C}_2\text{H}_4 + 3n\text{C}_3\text{H}_6 + 4n\text{C}_4\text{H}_{10} + 4n\text{cis-2-C}_4\text{H}_8 + 4n\text{trans-2-C}_4\text{H}_8 + 4n\text{C}_4\text{H}_6)}$$

3-3. 2-2 前処理

調製した触媒は、反応前に 473K で 1 時間、823K で 3 時間、水素流通による還元を行った。その後、ヘリウムガスでパージした。

3-4 チャンネル壁面に調製した触媒の評価

3-4. 1 管型パルス反応器による評価

Table.4-1 に担持した触媒を示し、触媒調製法による反応率、ブタジエン収率、cis/trans 比を Table.4-2 から Table.4-4 に示す。

873K ではゾルゲル水溶媒法でアルミナを担持した触媒の反応率が 70%以上で高い活性を示した。これに比べ、他の触媒は反応率が 10%以下と触媒活性がかなり小さかった。また、ゾルゲル水溶媒法で担持したアルミナの上に白金を担持した触媒は、低温度でも高い反応率を示した。これは、低温においても白金の水素引き抜き作用によって、異性化反応が促進しているためであると考えられる。このため、1-ブテンの異性化反応にはゾルゲル水溶媒でシリコン基板上にアルミナを担持した上に、白金を担持した触媒が最も適していると考えられる。チタニア担体は、反応率は 10%とそれほど大きくないが、773K 以下の温度ではブタジエン収率が大きくなっており、低い温度でも脱水素活性が大きく、低温での脱水素反応については、チタニア担体が有効ではないかと考えられる。

含浸法とミスト熱分解法で白金だけ (No.1、No.2) を担持した場合、ミスト熱分解法のほうが担持率が小さいにもかかわらず、反応率が大きかった。これは、ミスト状にして担持するために、白金の粒子が高分散に担持されたためだと考えられ、ミスト熱分解法は含浸法よりも少ない触媒量で高い活性が得られるといえる。

同じゾルゲル法でも、水溶媒法とアルコール溶媒法では触媒活性に大きな差が見られた。この原因として、担持したアルミナの表面状態が異なることが原因ではないかと考えられた。そこで、顕微鏡を用いて、表面状態を見ると、Fig.4-5、Fig4-6 のようにゾルゲル水溶媒法で担持したアルミナはきれいな膜になっているが、ゾルゲルアルコール溶媒法で担持したアルミナは結晶のようなものが析出し、表面が粗い状態になっている。このことから、ゾルゲルアルコール溶媒法ではアルミナの膜がきれいに形成できなかったために、基板のシリカ層の影響を受けて触媒活性がゾルゲル水溶媒法で担持したものに比べ小さくなったと考えられる。

cis/trans 比は 873K ではどの触媒でも約 1 であった。これは温度が高いと白金が水素を引き抜く π アリル型の間体の影響が大きいと考えられる。温度が低くなると、触媒によって cis/trans 比が異なることから、低温では担体の塩基性の寄与が大きくなると推定している。

Table.4-1 シリコン基板上に担持した触媒

No.	Al ₂ O ₃ (担持率 wt%)	Pt(担持率 wt%)
1	なし	含浸法(0.51)
2	なし	ミスト熱分解法(0.037)
3	混合溶液からのミスト熱分解法による同時担持(0.041)	
4	ミスト熱分解法(0.41)	なし
5	ミスト熱分解法(0.016)	ミスト熱分解法(0.059)
6	ゾルゲル水溶媒法	なし
7	ゾルゲル水溶媒法	含浸法(0.98)
8	ゾルゲル水溶媒法	ミスト熱分解法(0.13)
9	ゾルゲルアルコール溶媒法	なし
10	ゾルゲルアルコール溶媒法	含浸法(0.75)
11	チタニア(アルコール溶媒法)	含浸法(0.62)
12	和光一級白金アルミナ(Pt: 5%)	

Table.4-2 各触媒の温度ごとの反応率

No.	Al ₂ O ₃ (担持率 wt%)	Pt(担持率 wt%)	反応率[%]		
			573K	673K	773K
1	なし	含浸法(0.51)	0.16	0.11	1.5
2	なし	ミスト熱分解法(0.037)	0	0.97	3.9
3	混合溶液からのミスト熱分解法による同時担持(0.041)		0.15	0.13	3.2
4	ミスト熱分解法(0.41)	なし	1.6	2.8	6.3
5	ミスト熱分解法(0.016)	ミスト熱分解法(0.059)	0	1.1	2.5
6	ゾルゲル水溶媒法	なし	14.1	61.1	72.1
7	ゾルゲル水溶媒法	含浸法(0.98)	73.3	78.8	77.4
8	ゾルゲル水溶媒法	ミスト熱分解法(0.13)	83.2	79	74.3
9	ゾルゲルアルコール溶媒法	なし	1.7	3.4	10.3
10	ゾルゲルアルコール溶媒法	含浸法(0.75)	0.10	1.02	4.8
11	チタニア(アルコール溶媒法)	含浸法(0.62)	9.0	10.3	13.3
12	和光一級白金アルミナ(Pt: 5%)		81.7	78.8	71.6

Table.4-3 各触媒の温度ごとのブタジエン収率

No.	Al ₂ O ₃ (担持率 wt%)	Pt(担持率 wt%)	ブタジエン収率[%]		
			573K	673K	773K
1	なし	含浸法(0.51)	0	0	0.58
2	なし	ミスト熱分解法(0.037)	0	0.37	0.70
3	混合溶液からのミスト熱分解法による同時担持(0.041)		0	0.075	0.69
4	ミスト熱分解法(0.41)	なし	0	0	0.84
5	ミスト熱分解法(0.016)	ミスト熱分解法(0.059)	0	0	0.65
6	ゾルゲル水溶媒法	なし	0	0	1.1
7	ゾルゲル水溶媒法	含浸法(0.98)	0.64	3.57	9.53
8	ゾルゲル水溶媒法	ミスト熱分解法(0.13)	0	0.471	2.11
9	ゾルゲルアルコール溶媒法	なし	0	0	0.63
10	ゾルゲルアルコール溶媒法	含浸法(0.75)	0	0.48	2.0
11	チタニア(アルコール溶媒法)	含浸法(0.62)	3.6	4.8	4.7
12	和光一級白金アルミナ(Pt: 5%)		0	0.45	3.3

Table.4-4 各触媒の温度ごとの cis/trans 比

No.	Al ₂ O ₃ (担持率 wt%)	Pt(担持率 wt%)	cis/trans 比[-]		
			573K	673K	773K
1	なし	含浸法(0.51)			1
2	なし	ミスト熱分解法(0.037)		0	0.9
3	混合溶液からのミスト熱分解法による同時担持(0.041)			0.15	1
4	ミスト熱分解法(0.41)	なし	1.2	1.6	1
5	ミスト熱分解法(0.016)	ミスト熱分解法(0.059)		0	0.8
6	ゾルゲル水溶媒法	なし	3	14.1	0.9
7	ゾルゲル水溶媒法	含浸法(0.98)	1.8	73.3	0.9
8	ゾルゲル水溶媒法	ミスト熱分解法(0.13)	0.9	83.2	0.9
9	ゾルゲルアルコール溶媒法	なし	1.8	1.7	1.4
10	ゾルゲルアルコール溶媒法	含浸法(0.75)		0.102	1.2
11	チタニア(アルコール溶媒法)	含浸法(0.62)	1.7	1.4	1.0
12	和光一級白金アルミナ(Pt: 5%)		0.9	81.7	0.9



Fig.4-4 ゼルゲル水溶媒で担持した
アルミナの表面

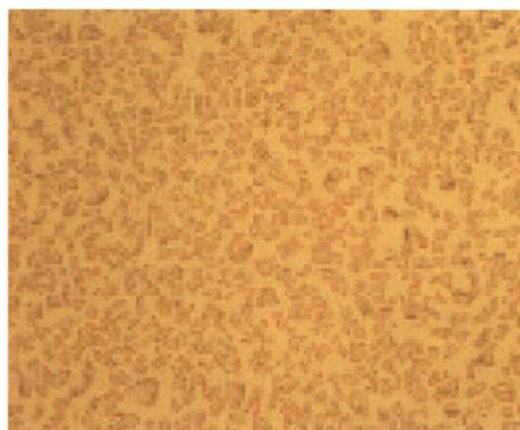


Fig.4-5 ゼルゲルアルコール溶媒
で担持したアルミナの表面

3-4. 2-1 マイクロリアクターの作製と触媒調製

作製したマイクロチャンネル壁面への触媒の担持を行った。白金-アルミナ触媒の調製方法は実験4. 1の結果より、アルミナ担体にはゾルゲル水溶媒法、白金触媒には含浸法またはミスト熱分解法を用いて担持を行った。作製したマイクロリアクターの流路は Fig.4-6 の白抜きの部分に示すような長方形型 ($17\text{mm} \times 28.5\text{mm} \times 100\mu\text{m}$) であり、触媒の評価はモデル反応として、1-ブテンの反応を用いて行った。

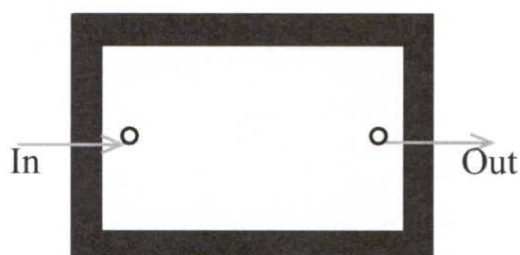


Fig.4-6 マイクロリアクターの流路（長方形型）

3-4. 2-2 マイクロ反応器による触媒活性の評価

作製したマイクロリアクターの評価として、1-ブテンの脱水素反応を行った。前処理を水素で 473K で1時間、 773K で3時間行った。反応は $1\text{-C}_4\text{H}_8$ $7.0 \times 10^{-8}\text{mol/s}$ 、 N_2 $1.4 \times 10^{-7}\text{mol/s}$ で流通し、反応温度 773K で行った。

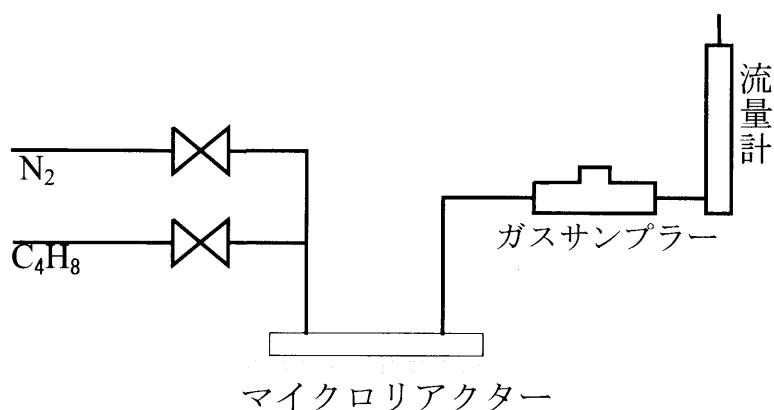


Fig.4-7 マイクロリアクター反応装置図

上記の方法で作製したマイクロリアクターで反応を行った。触媒はゾルゲル水溶媒法で調製したアルミナ担体に、白金触媒の調製に含浸法、ミスト熱分解法を用いたもの、白金を担持せずアルミナ担体のみという、3種類の触媒を調製した。それぞれの反応結果を Fig.4-8、Fig.4-9、Fig.4-10 に示す。Fig.4-11 はこれらの反応率を比較したものである。反応結果から白金を担持した触媒は反応開始初期に高い反応率を示すが、時間とともに低下していき、反応開始 100 分後にはほとんど反応しなかった。アルミナのみではほとんど反応しなかったことから、高い反応活性を得るためには白金触媒が不可欠なことがわかる。しかし、どの触媒でも反応開始から短い時間で急激に触媒が失活してしまった。

このように、触媒が失活してしまった原因として、反応後の流路を観察すると黒く変色していたので、炭素の析出が考えられる。そこで、炭素析出による触媒劣化を防ぐ方法として、アルカリ金属の添加を行うことにした。

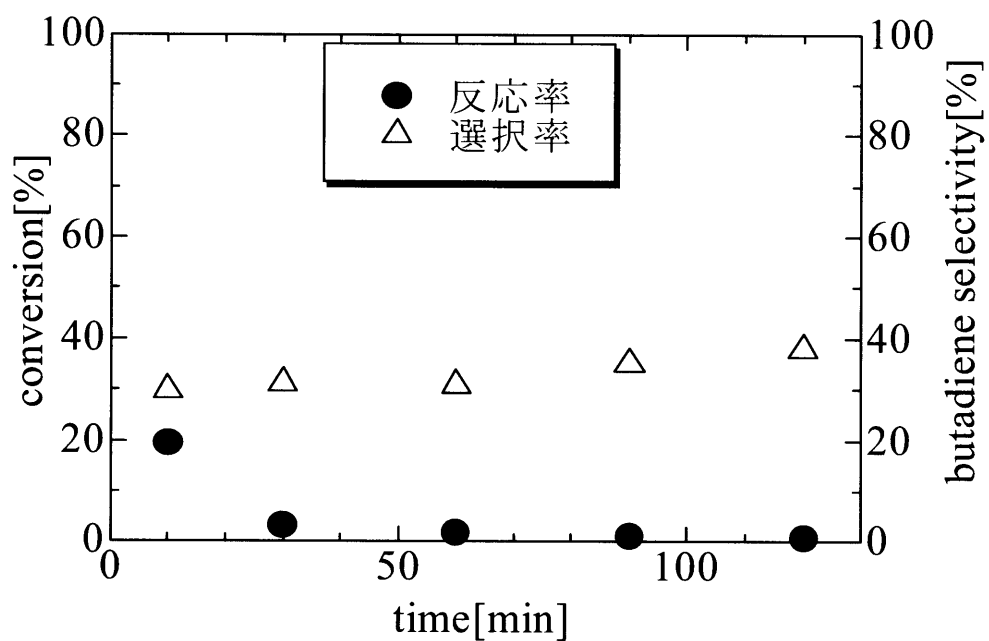


Fig.4-8 白金を含浸法で担持

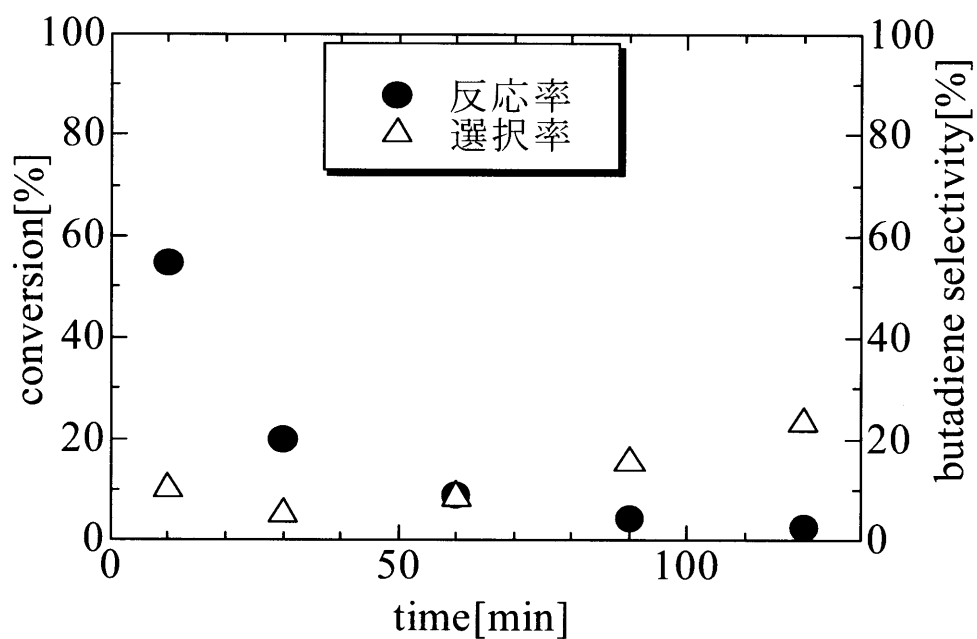


Fig.4-9 白金をミスト熱分解法で担持

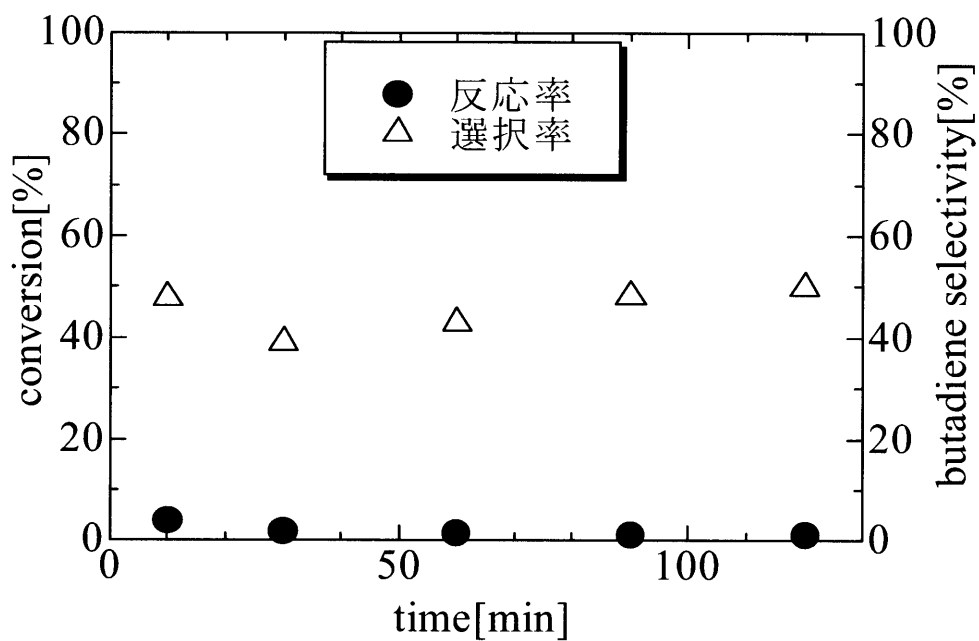


Fig.4-10 アルミナのみ

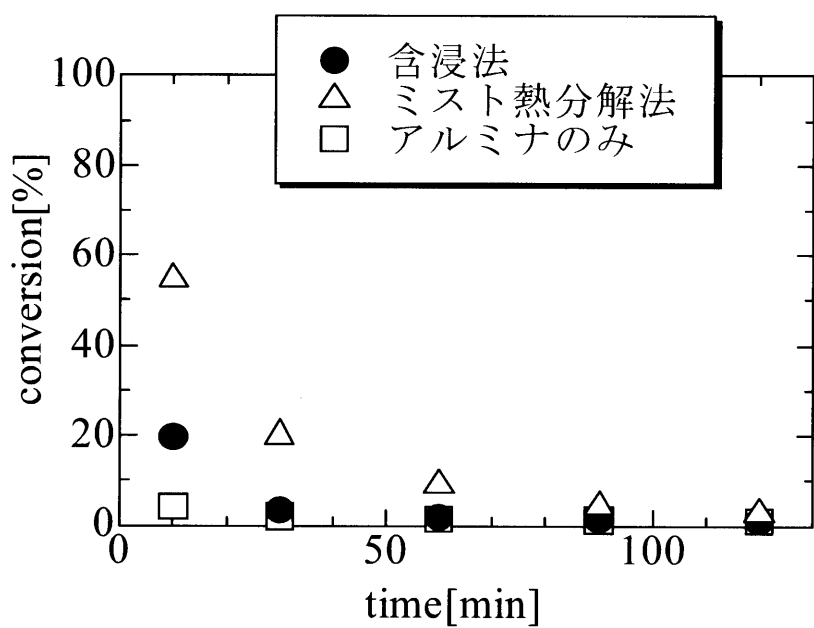


Fig.4-11 白金調製方法による活性まとめ

3-4. 2-3 白金アルミナ触媒へのアルカリ金属の添加

炭素析出による触媒劣化を防ぐために、触媒へのアルカリ金属の添加を試みた。アルカリ金属の添加の効果¹⁹⁾²⁰⁾は、「触媒上の酸点で分解反応、異性化反応などの副反応がおこり、これが原因として炭素が析出してしまうため、アルカリ金属によって触媒上の酸点を被毒することによって、副反応を抑制し、炭素析出を防ぐ」とされている。

アルカリ金属にナトリウムを用いて、触媒へのアルカリ金属を添加した。添加方法は、白金担持に用いる白金溶液に硝酸ナトリウムを白金とのモル比で $\text{Pt}:\text{Na}=10:1$ になるように加えて行った。白金触媒はミスト熱分解法で担持した。

実験結果を Fig.4-12、Fig.4-13 に示す。ナトリウムを添加した場合も反応初期には高い反応率を示し、時間とともに低下していった。しかし、反応開始 100 分で一定の反応率を示し、安定した活性を得ることができた。ブタジエン選択率は反応開始初期には分解生成物、異性化生成物が生成し、選択率はかなり低くなっているが、ナトリウムを添加した触媒では、時間とともにブタジエン選択率が増加し、100 分後には一定のブタジエン選択率を得ることができた。また、ナトリウムを添加していない触媒に比べて、ブタジエン選択率が大きいので、ナトリウムを添加することによって副反応が抑制され、その結果として炭素析出を抑制することができ、安定な活性を得ることができたのではないかと考えられる。

この実験から、白金触媒へのアルカリ金属の添加によって炭素析出を抑制でき、安定な触媒活性を得られことがわかった。

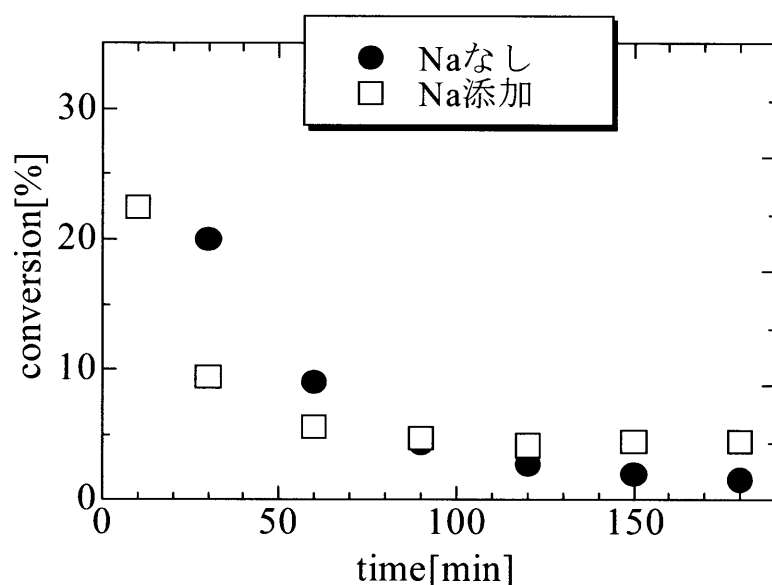


Fig.4-12 ナトリウムの添加
(反応率)

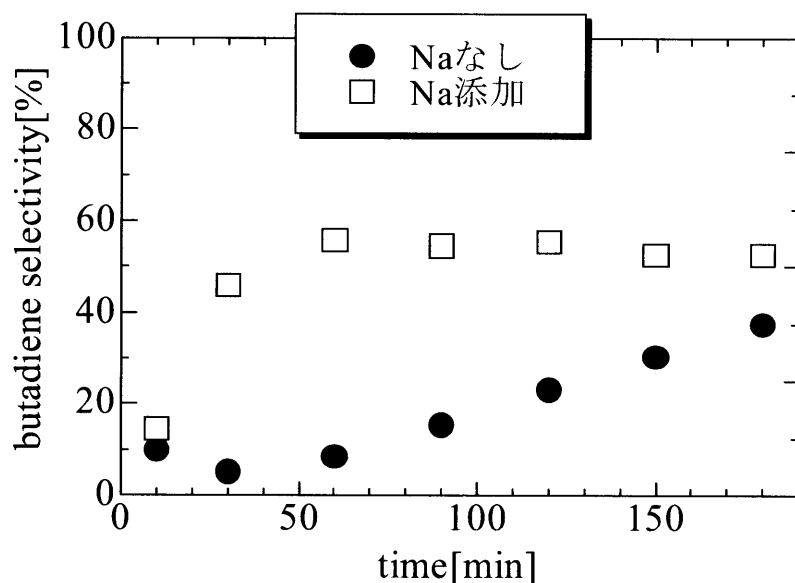


Fig.4-13 ナトリウムの添加
(ブタジエン選択率)

3-4. 2-4 添加アルカリ金属の種類や添加量による活性への影響

前項で炭素析出による劣化を防ぐ方法として、触媒へのアルカリ金属の添加が有効であることがわかった。そのため、添加するアルカリ金属の種類や添加量によって活性にどのような違いが現れるのか実験を行った。

実験では、アルカリ金属にリチウム、ナトリウム、カリウムを用いて行い、実験 4. 2. 3 と同様に、アルカリ金属硝酸塩を白金触媒の担持に用いる白金溶液に加えて、アルカリ金属の添加を行った。白金担持には含浸法またはミスト熱分解法を用いて行い、アルカリ金属の添加量は白金とのモル比で Pt:Alkali metal=100:1、10:1、2:1 となるように行った。

反応結果を Fig.4-14～Fig.4-31 に示した。結果をみると、どの触媒でも反応初期は反応率が高いが、時間とともに反応率は低下し、反応開始約 100 分で一定となることがわかる。

それぞれの触媒の安定活性での反応率、ブタジエン選択率を、アルカリ金属の添加量ごとに Fig.4-32～Fig.4-35 示す。アルカリ金属を添加することによって、反応率、ブタジエン収率は向上することがわかった。ブタジエン選択率はアルカリ金属の種類や添加量によらず、約 60% で一定であった。白金を含浸法で担持した触媒は添加量によってばらつきがあるように見えるので、添加量に大きく依存しないと考えられる。ミスト熱分解法ではアルカリ金属によって、添加量ごとの反応率に異なった傾向がみられた。添加量が増えるごとに、リチウムは反応率が増加し、ナトリウム、カリウムでは反応率が減少し、アルカリ金属のイオン半径によって傾向が異なることがわかった。

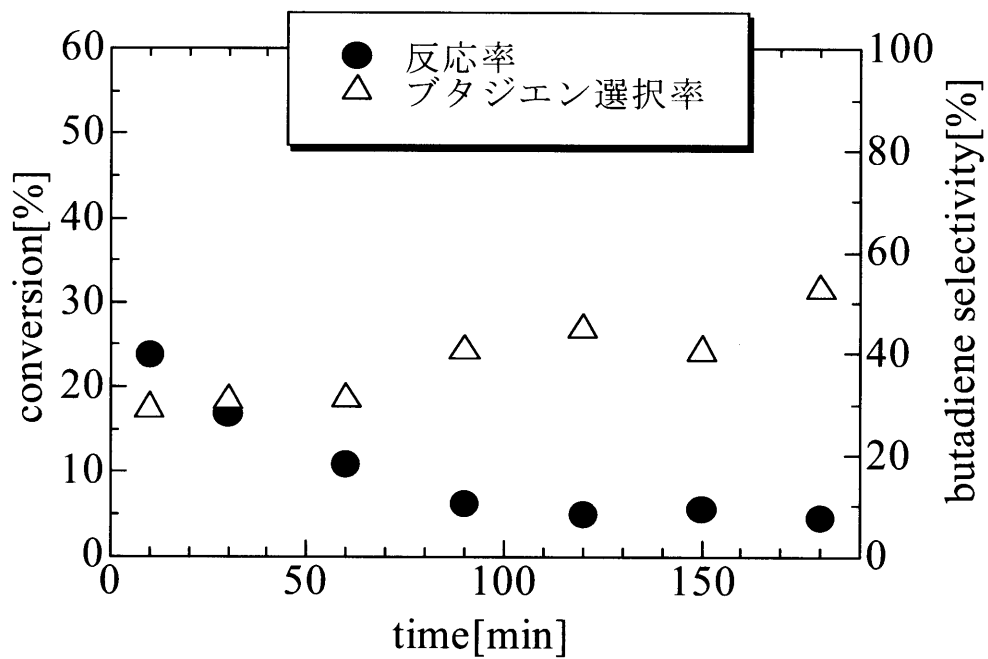


Fig.4-14 Pt-Li/Al₂O₃ (Pt:Li=100:1)
Pt : 含浸法

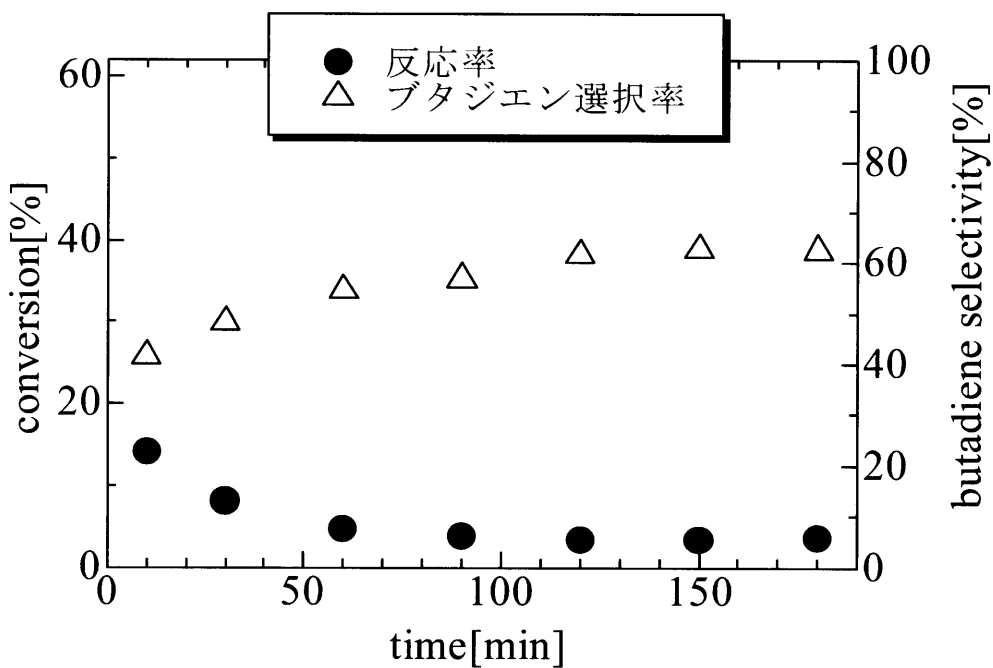


Fig.4-15 Pt-Li/Al₂O₃ (Pt:Li=10:1)
Pt : 含浸法

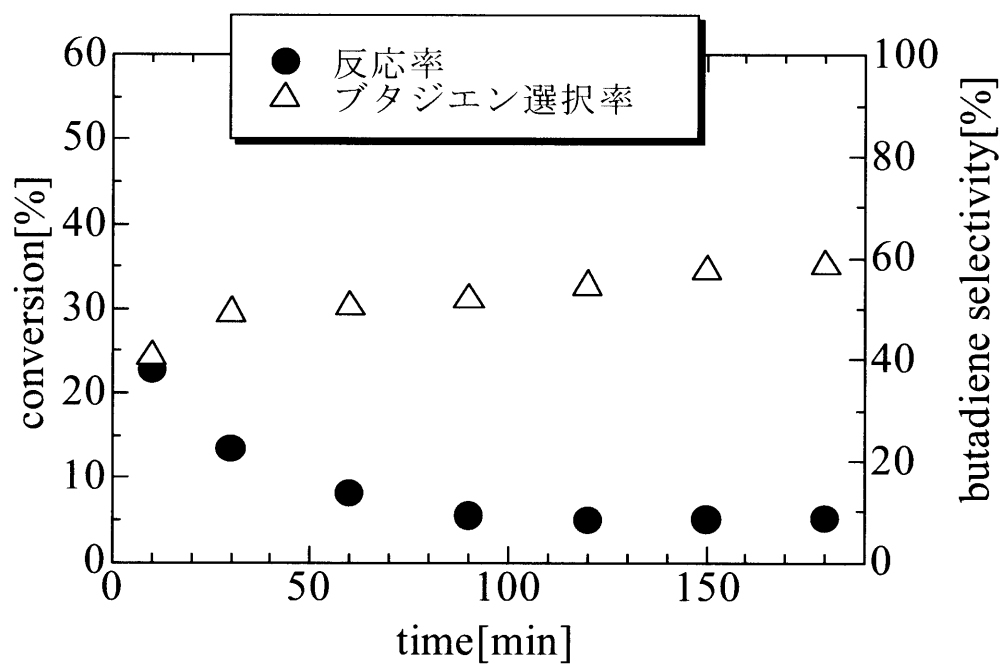


Fig.4-16 Pt-Li/Al₂O₃ (Pt:Li=2:1)
Pt : 含浸法

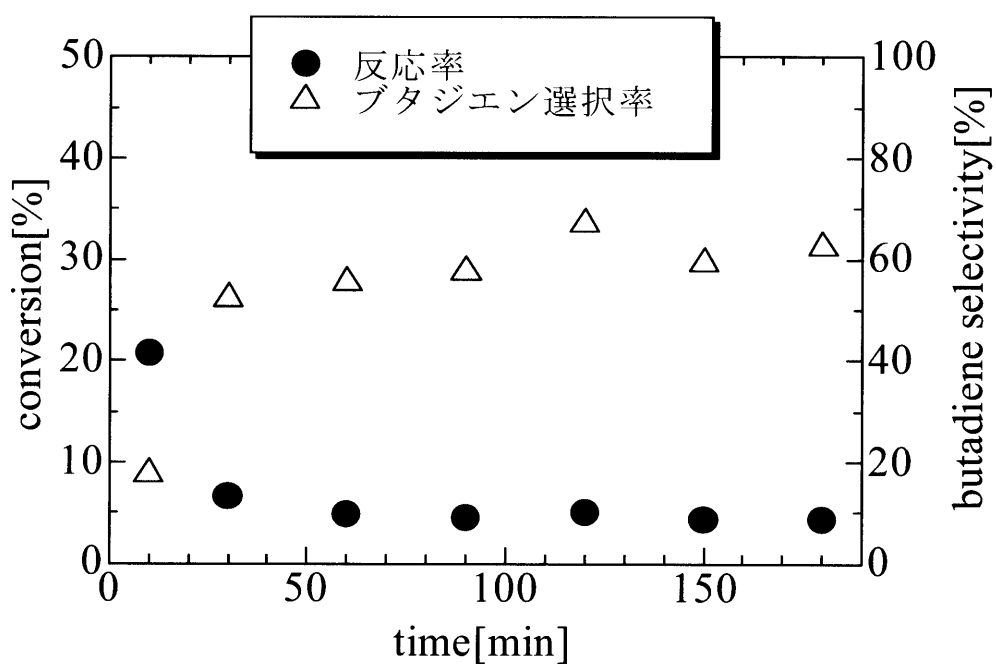


Fig.4-17 Pt-Li/Al₂O₃ (Pt:Li=100:1)
Pt : ミスト熱分解法

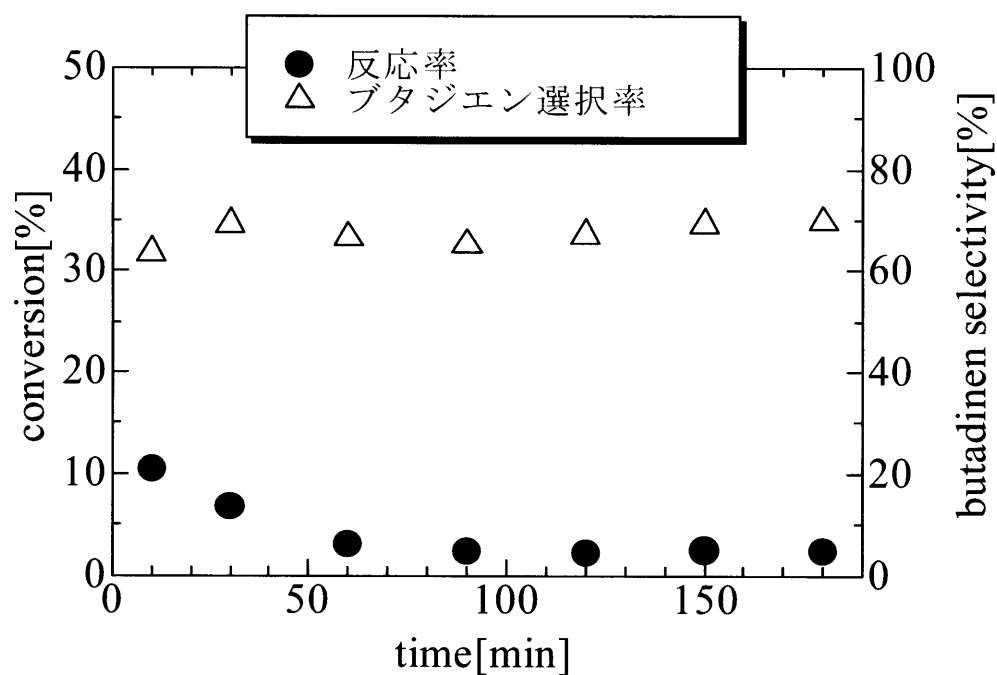


Fig.4-18 Pt-Li/Al₂O₃ (Pt:Li=10:1)
Pt : ミスト熱分解法

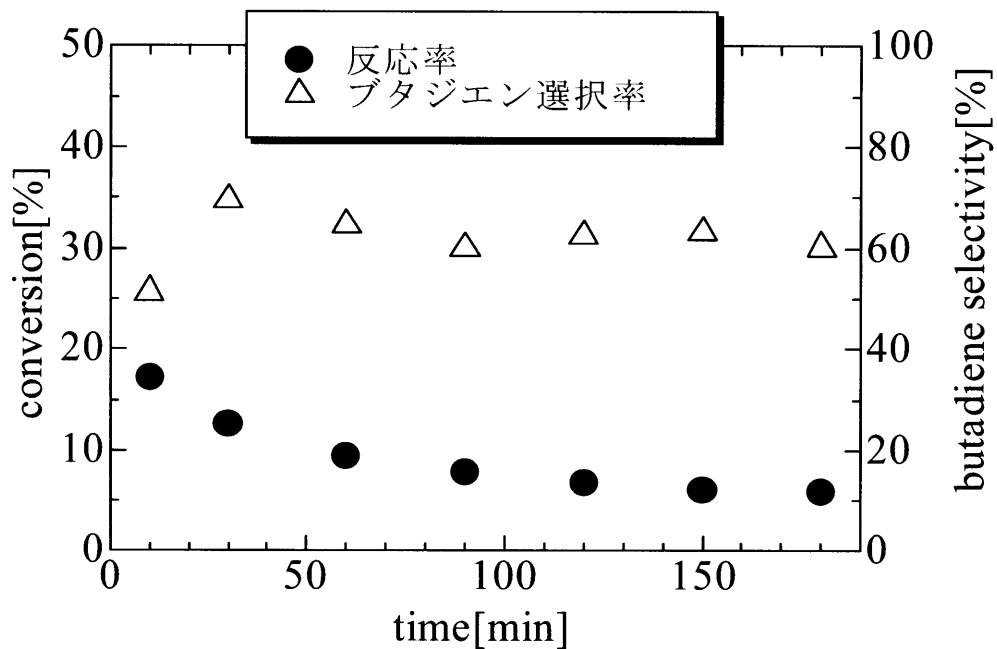


Fig.4-19 Pt-Li/Al₂O₃ (Pt:Li=2:1)
Pt : ミスト熱分解法

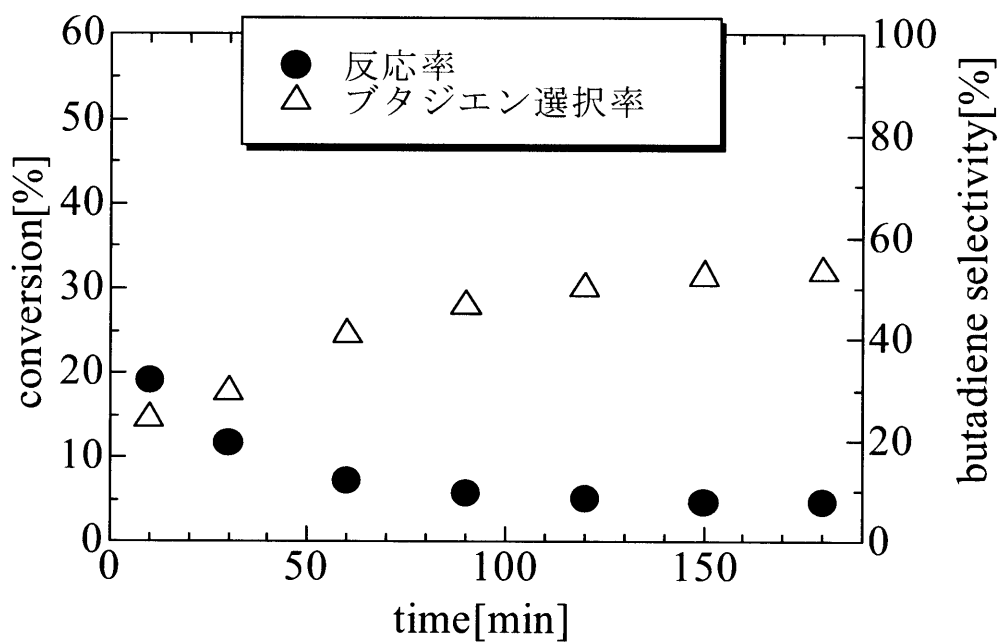


Fig.4-20 Pt-Na/Al₂O₃ (Pt:Na=100:1)
Pt : 含浸法

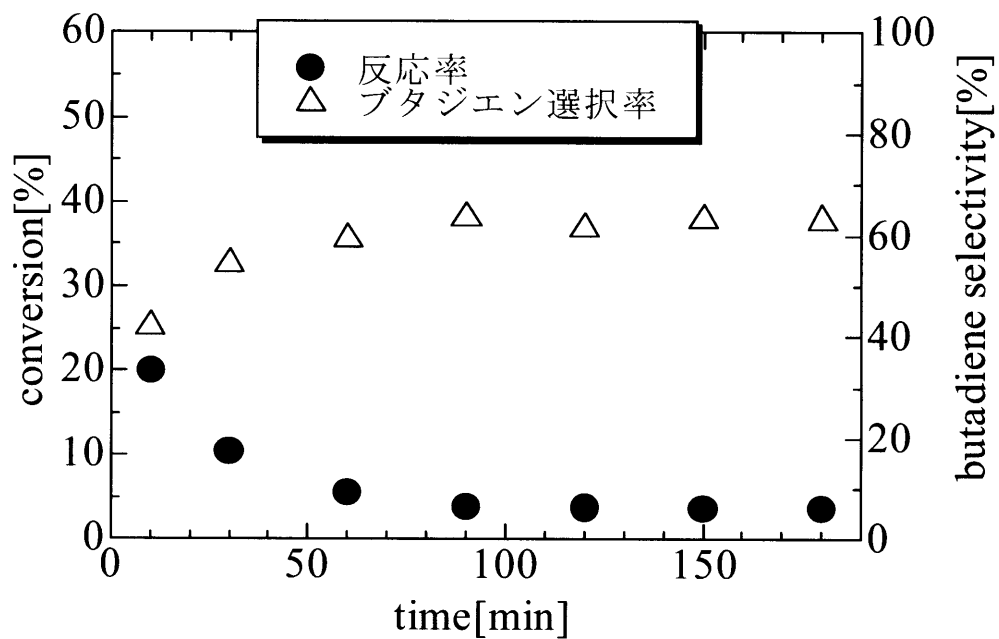


Fig.4-21 Pt-Na/Al₂O₃ (Pt:Na=10:1)
Pt : 含浸法

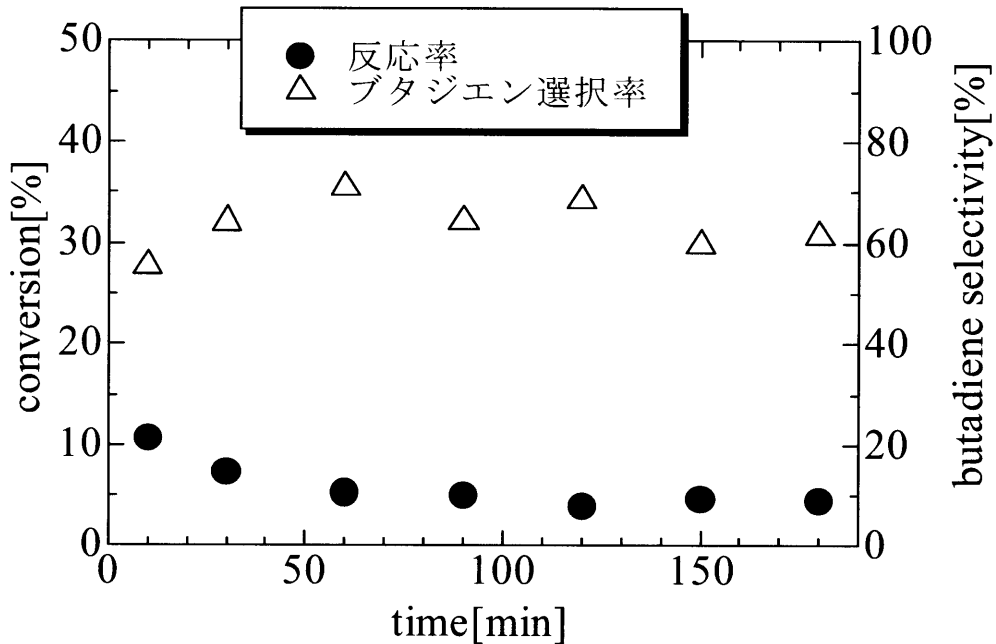


Fig.4-22 Pt-Na/Al₂O₃ (Pt:Na=2:1)
Pt : 含浸法

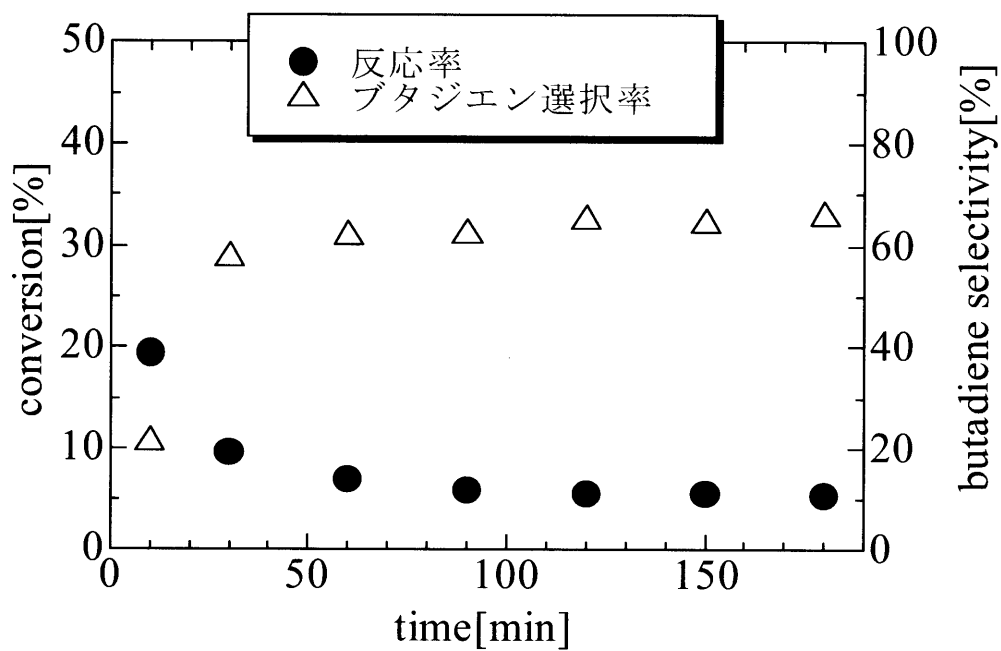


Fig.4-23 Pt-Na/Al₂O₃ (Pt:Na=100:1)
Pt : ミスト熱分解法

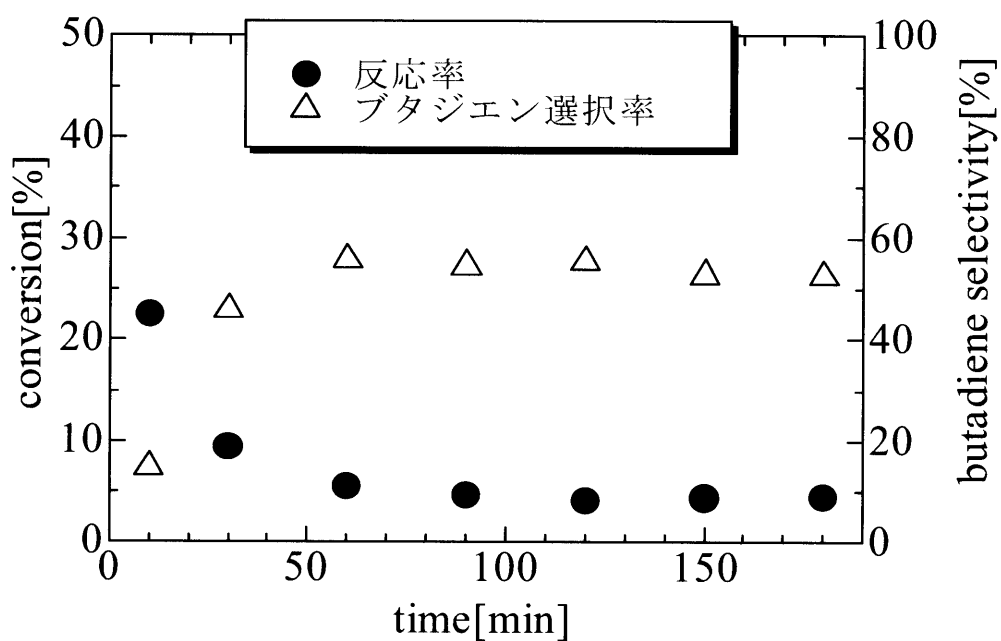


Fig.4-24 Pt-Na/Al₂O₃ (Pt:Na=10:1)
Pt : ミスト熱分解法

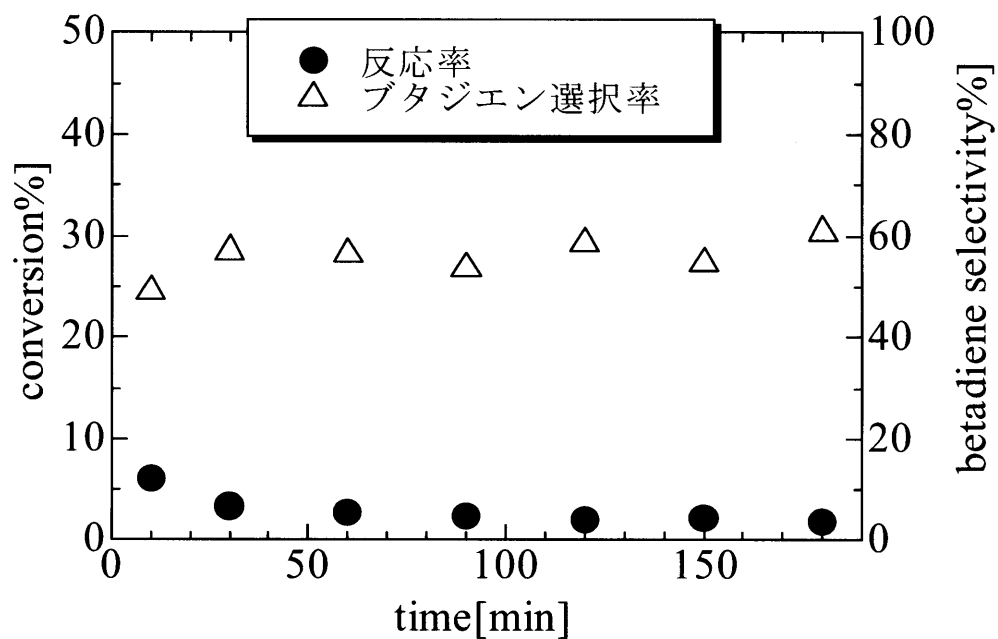


Fig.4-25 Pt-Na/Al₂O₃ (Pt:Na=2:1)
Pt : ミスト熱分解法

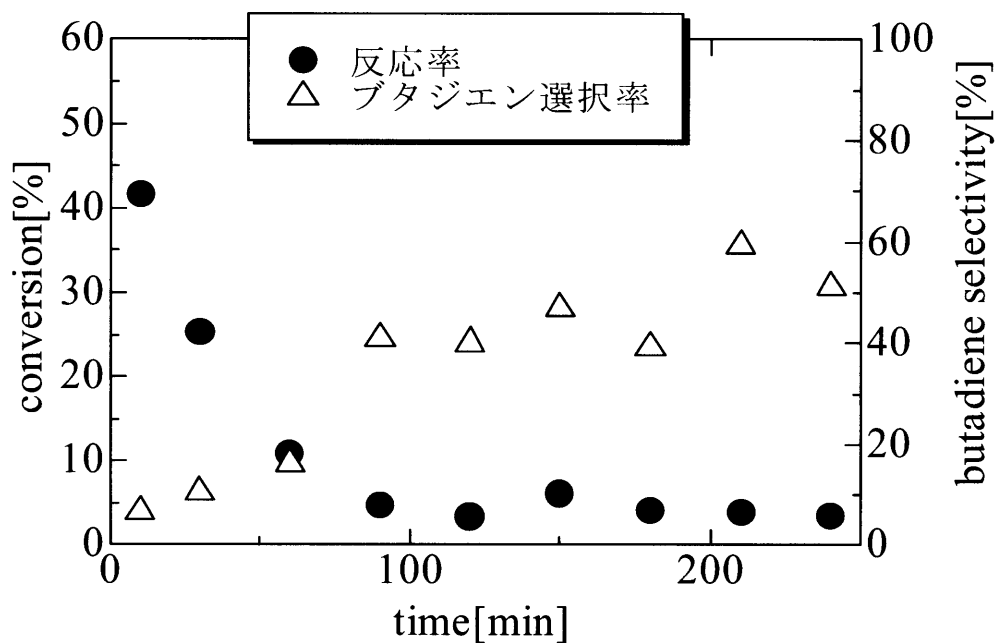


Fig.4-26 Pt-K/Al₂O₃ (Pt:K=100:1)
Pt : 含浸法

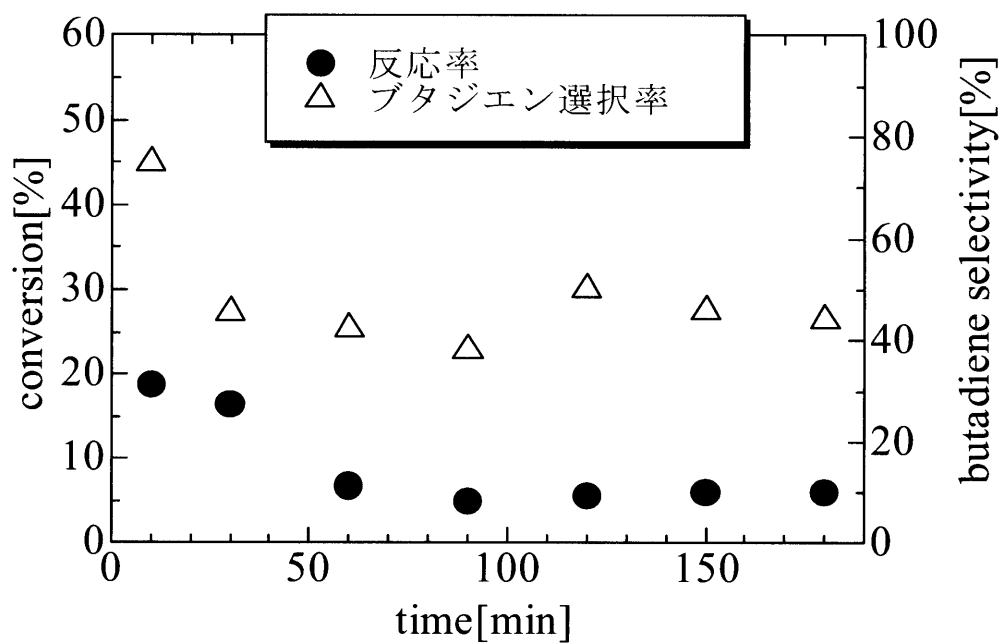


Fig.4-27 Pt-K/Al₂O₃ (Pt:K=10:1)
Pt : 含浸法

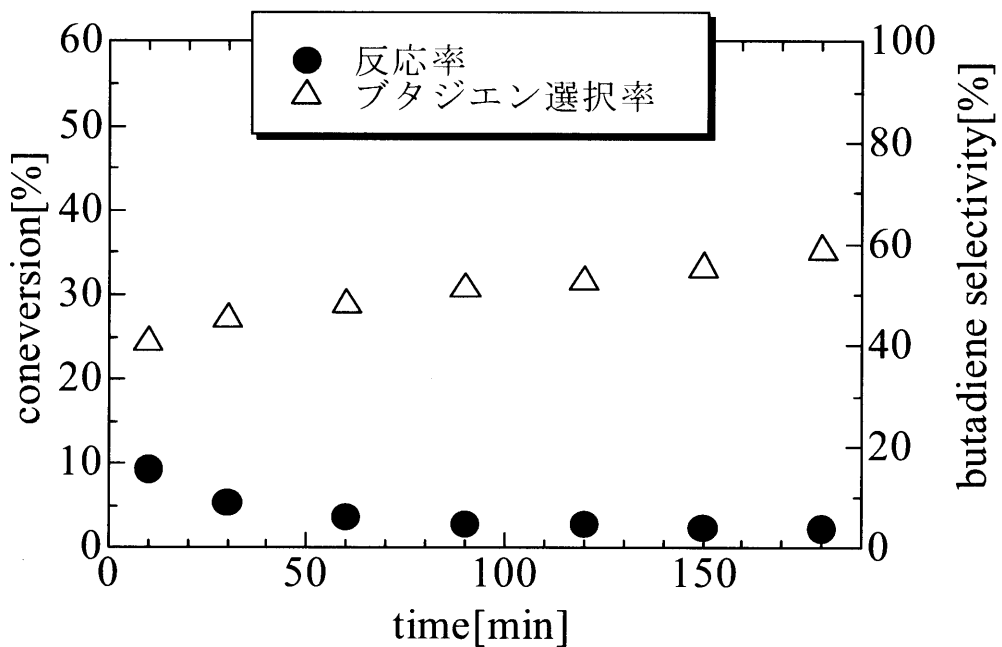


Fig.4-28 Pt-K/Al₂O₃ (Pt:K=2:1)
Pt : 含浸法

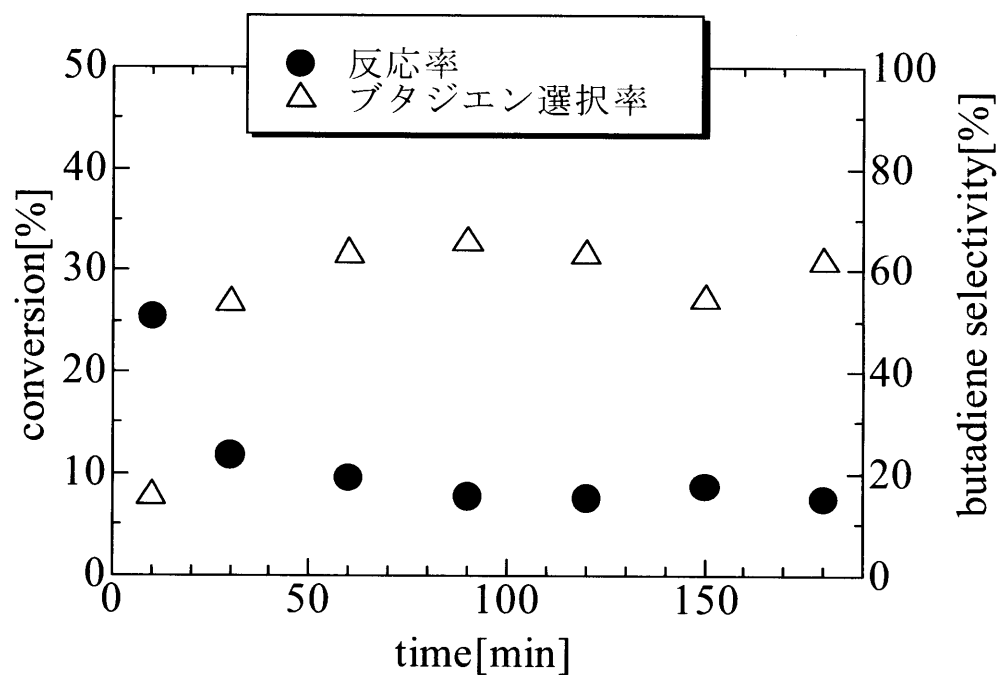


Fig.4-29 Pt-K/Al₂O₃ (Pt:K=100:1)
Pt : ミスト熱分解法

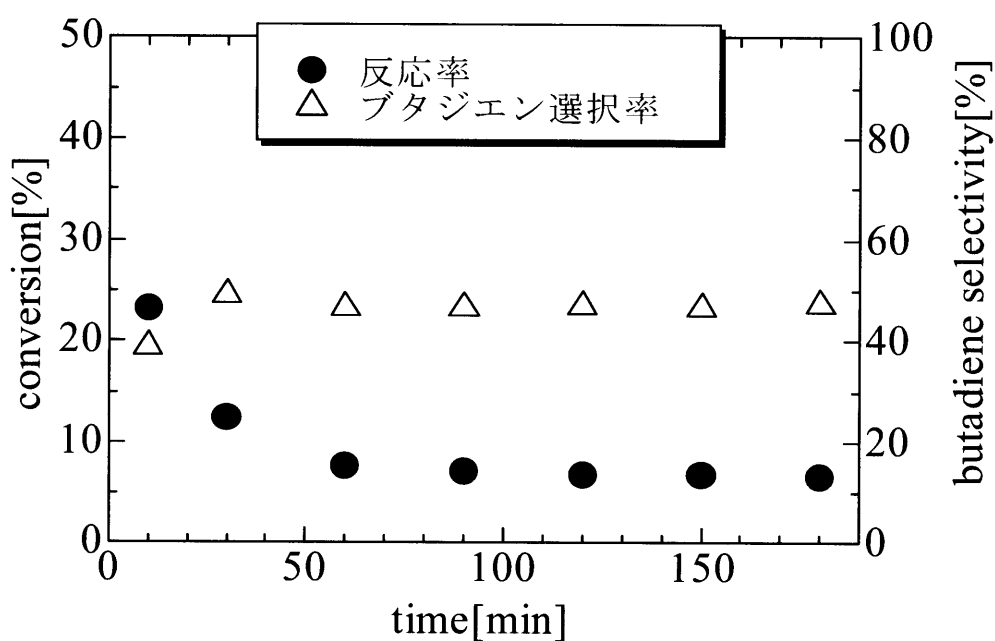


Fig.4-30 Pt-K/Al₂O₃ (Pt:K=10:1)
Pt : ミスト熱分解法

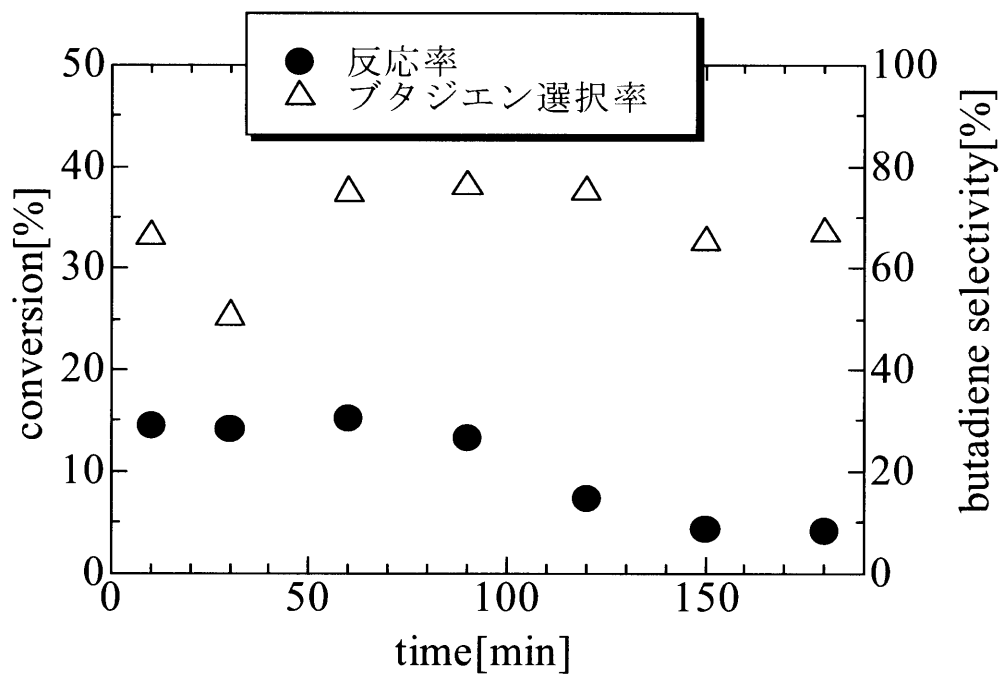


Fig.4-31 Pt-K/Al₂O₃ (Pt:K=2:1)
Pt : ミスト熱分解法

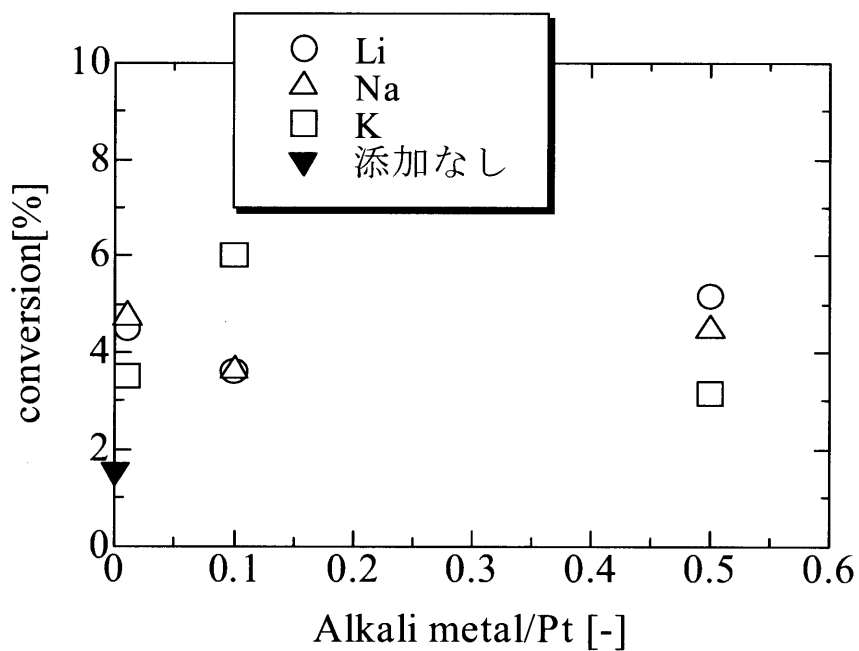


Fig.4-32 アルカリ金属添加量の影響
反応率
(Pt : 含浸法)

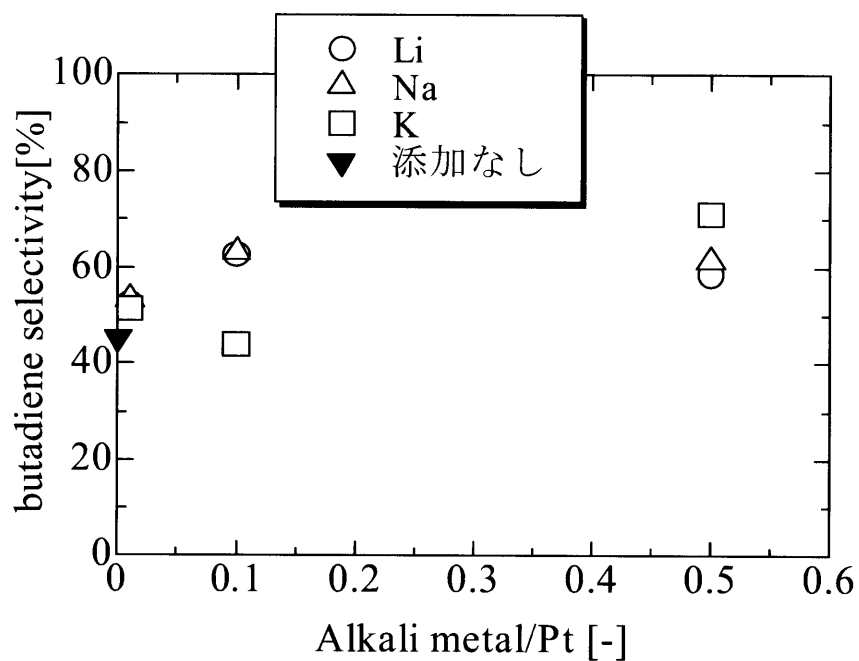


Fig.4-33 アルカリ金属添加量の影響
ブタジエン選択率
(Pt：含浸法)

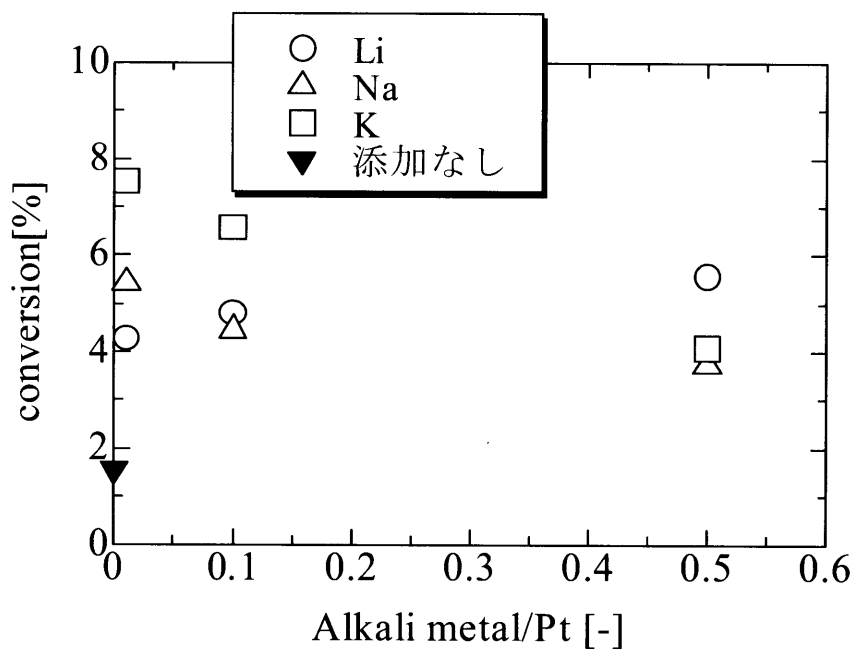


Fig.4-34 アルカリ金属添加量の影響
反応率
(Pt：ミスト熱分解法)

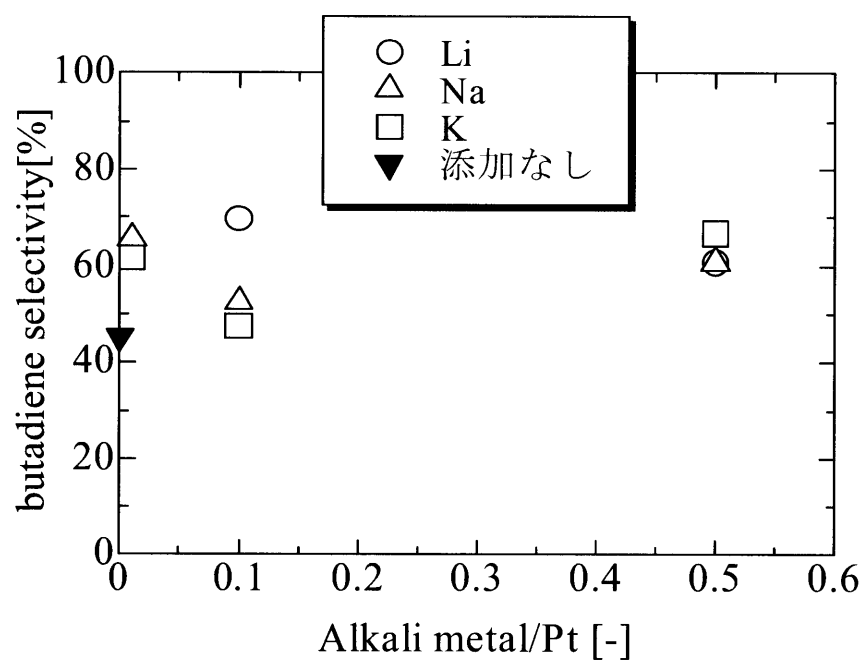


Fig.4-35 アルカリ金属添加量の影響
ブタジエン選択率
(Pt: ミスト熱分解法)

3-4. 2-5 ミスト噴霧時間による活性の変化

白金触媒の担持に用いたミスト熱分解法で、総噴霧時間を変えることによって、触媒活性にどのような違いが見られるのか実験を行った。

実験ではミスト熱分解法の総噴霧時間を 1 時間、3 時間、6 時間で行って、白金触媒を担持した。白金にはナトリウムを白金とのモル比で $\text{Pt}:\text{Na}=10:1$ となるように添加した。

Fig.4-36 をみると、反応率はミスト噴霧時間が増えるにしたがって増加していった。これは、ミスト噴霧時間が増えるごとに流路内に担持される白金の量が増加しているためである。しかし、噴霧時間が増えるにしたがって反応率が増加していく割合が小さくなっている。これは、白金担持量が増加していくと、白金が堆積していき、反応に関与しない白金が出てくるためであると考えられる。そのため、ミスト噴霧時間を増やしていくとある程度のところで反応率は一定になってしまうことが考えられる。噴霧時間によってブタジエン選択率に影響はないことがわかったので、噴霧時間を変化させても、触媒の質的な変化は変わらないと考えられる。

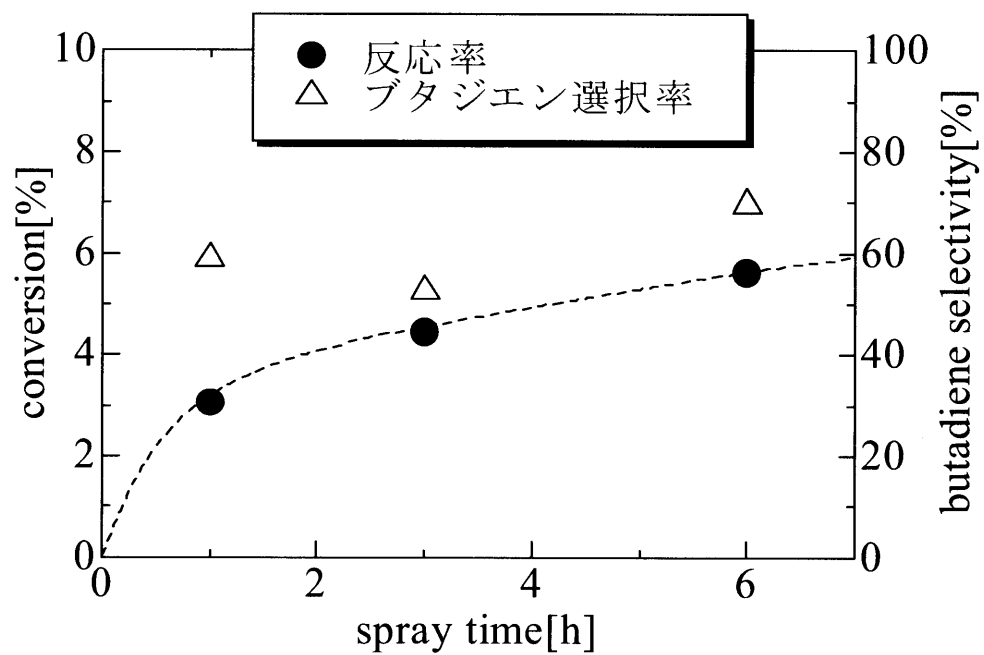


Fig.4-36 ミスト噴霧時間による活性の影響
(Pt:Na=10:1)

3-4. 2-6 白金触媒調製方法による触媒活性の比較

白金触媒の調製方法として、含浸法とミスト熱分解法の2つの方法を用いて行ってきたが、どちらの触媒調製方法が白金触媒の調製に有効であるのか比較検討した。

白金にナトリウムを白金とのモル比で $\text{Pt}:\text{Na}=10:1$ となるように添加したときの反応結果を Fig.4-37、Fig.4-38 に示す。結果をみると、反応率、ブタジエン選択率ともにほぼ同じだった。しかし、白金の担持量は含浸法が $3.8 \times 10^{-7} \text{kg}$ 、ミスト熱分解法が $9.0 \times 10^{-8} \text{kg}$ とかなりの差があり、白金担持量当たりの活性はミスト熱分解法のほうが大きいことになる。

そこで、担持量が同じになるように、濃度の低い 0.0012mol/l のヘキサクロロ白金酸水溶液を用いて含浸法を行った。反応結果をみると、ブタジエン選択率は低くなるが、反応率は約2倍となっている。白金の担持量を小さくしたのに反応率が向上した原因として、白金担持量が大きいと、白金粒子が大きくなってしまい、表面積が小さくなってしまふことや、反応に寄与する粒子表面の白金への担体効果が小さくなっていることが考えられる。それぞれの担持白金量当たりのブタジエン生成速度は、含浸法が $0.42 \text{mol/kg-cat} \cdot \text{s}$ 、濃度が低いときが $4.4 \text{mol/kg-cat} \cdot \text{s}$ 、ミスト熱分解法が $1.8 \text{mol/kg-cat} \cdot \text{s}$ であり、濃度が低いときの含浸法がもっとも生成速度が大きかった。

Fig.4-39～Fig.4-46 に SEM-EDX（走査電子顕微鏡）を用いて、含浸法及びミスト熱分解法を用いて白金を担持した触媒の表面を撮影した写真を示す。含浸法は白金がたくさんついているのがわかるが、クラックしているような部分もあり、均一に担持されていないことがわかる。濃度を低くして担持したときは、担持量が多い時に比べてきれいに担持されているように見えるが、Pt のピークをみると少しムラがあることがわかる。ミスト熱分解法では、小さな粒子として均一に分散していることがわかる。

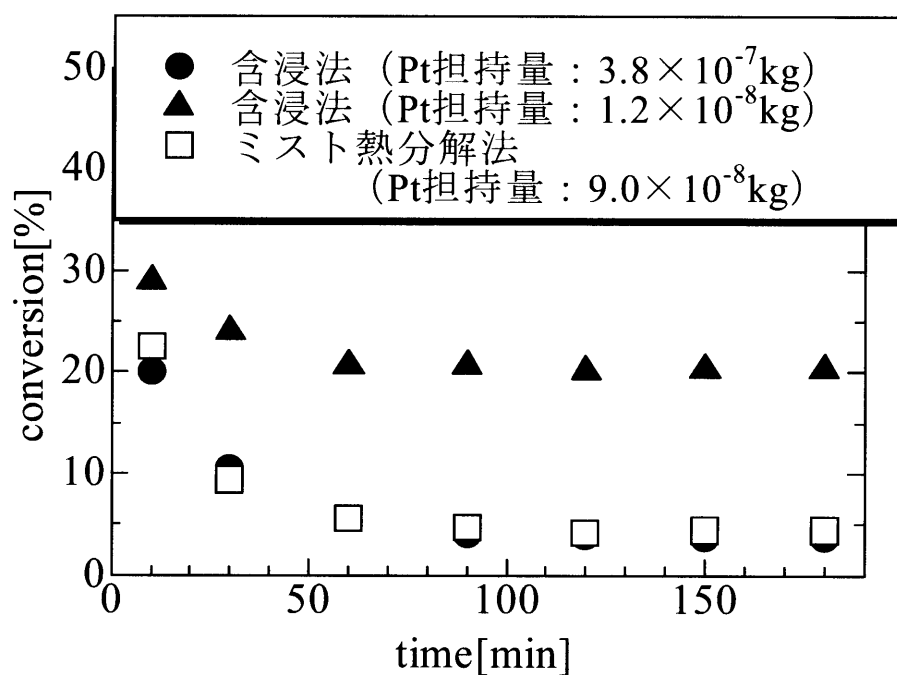


Fig.4-37 白金触媒の調製方法による活性の比較
(反応率)

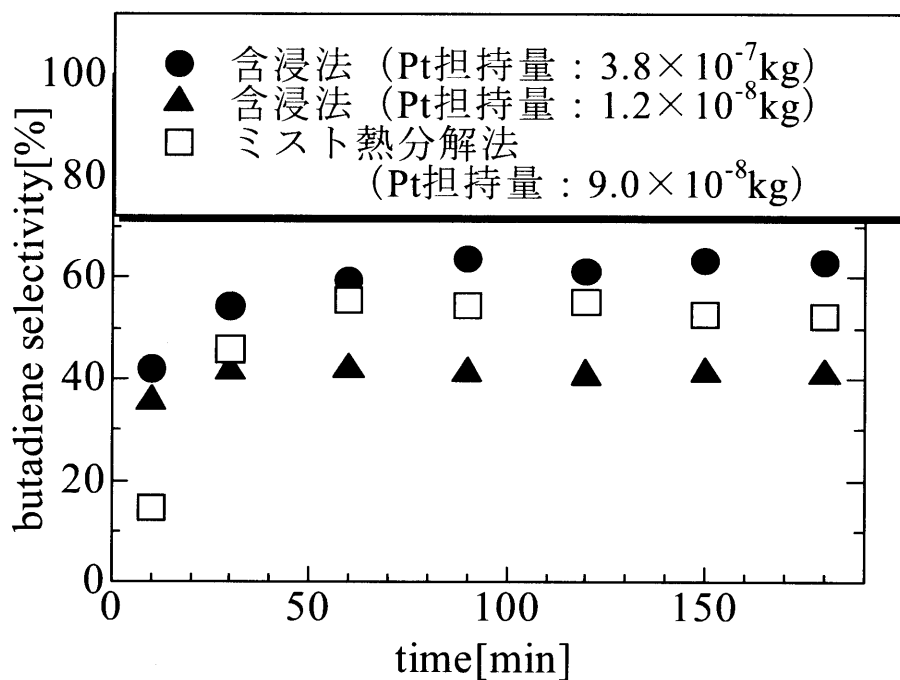


Fig.4-38 白金触媒の調製方法による活性の比較
(ブタジエン選択率)



Fig.4-39 含浸法 (×300)



Fig.4-40 含浸法 : Pt ピーク (×300)



Fig.4-41 含浸法濃度 1/10 (×300)



Fig.4-42 含浸法濃度 1/10 : Pt ピーク (×300)

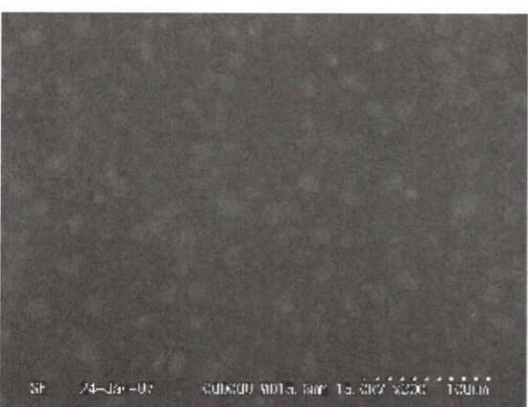


Fig.4-43 ミスト熱分解法 (×300)

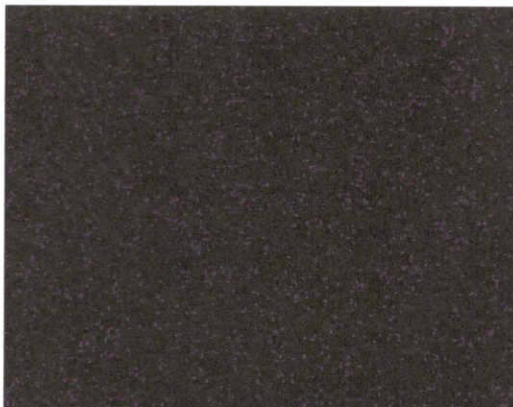


Fig.4-44 ミスト熱分解法 : Pt ピーク (×300)



Fig.4-45 ミスト熱分解法 (×3000)



Fig.4-46 ミスト熱分解法 : Pt ピーク (×3000)

3-4. 2-7 マイクロリアクターと PFR (流通管型反応器) の比較

マイクロリアクターと従来の触媒反応器である PFR (流通管型反応器) を比較するために、PFR で反応実験を行った。

触媒は実験 4. 1. 1 と同様の方法で触媒担持を行った。作製した触媒はアルミナ担体をゾルゲル水溶媒法、白金触媒はミスト熱分解法で触媒調製を行った。調製した触媒 2.0g を 3mm 幅にカットして、パイレックスガラス管 (外径 10mm、内径 8mm、長さ 59cm) に石英砂で表面が接触しないように充填した。また、市販の触媒を用いて反応を行った。和光の白金アルミナ(5wt%)40mg を石英砂とともにガラス管に充填した。

前処理を水素で 473K で 1 時間、773K で 3 時間行った。反応は $1\text{-C}_4\text{H}_8$ $6.7 \times 10^{-7} \text{mol/s}$ 、 N_2 $4.6 \times 10^{-6} \text{mol/s}$ で流通し、反応温度 773K で行った。

調製した白金アルミナ触媒の反応結果を Fig.4-47 に示す。反応率は常に一定で、50%と高いが、脱水素反応はせず、ほとんどが異性化反応であった。Fig.4-48 から市販の白金アルミナ触媒も反応率は 70%と高かったが、脱水素反応はほとんどしなかった。

PFR での反応は、マイクロリアクターに比べて異性化反応がかなり起こり、脱水素反応がほとんど起こらないなど、反応性に大きな違いがみられた。このような原因として、マイクロリアクターは熱交換効率がいいことや、拡散速度が大きいことが考えられる。リバプール大学の Ekaterina Novakova ら²¹⁾は、Pt-Sn/Al₂O₃ 触媒を PFR とマイクロリアクターに充填し、イソブタンの脱水素反応を行っている。PFR では吸熱反応により、反応器の温度が 2~4K 低下し、滞留時間が低下すると急激に反応率が低下すると報告している。マイクロリアクターでは熱移動、物質移動速度が大きいので、低い滞留時間でもおおむね高い反応率を示し、反応率の低下と逆比例して脱水素生成物であるイソブテンの選択率が大きくなったと報告している。本研究の反応でも、1-ブテンの脱水素反応は吸熱反応であるので、PFR では熱交換効率がマイクロリアクターに比べて悪いので、反応器の温度が設定温度よりも低くなり、脱水素反応が起こりにくくなり、ブタジエン選択率が低くなったことが考えられる。

1-ブテンの反応機構²²⁾は Fig.4-49 に示すように、 π アリル中間体を経てハイドライドの引き抜きによりブタジエンが生成するので、PFR では π アリル中間体からハイドライドが引き抜かれる前に、触媒から 2-ブテンとして脱離してしまい、反応が終わってしまっていることが考えられる。

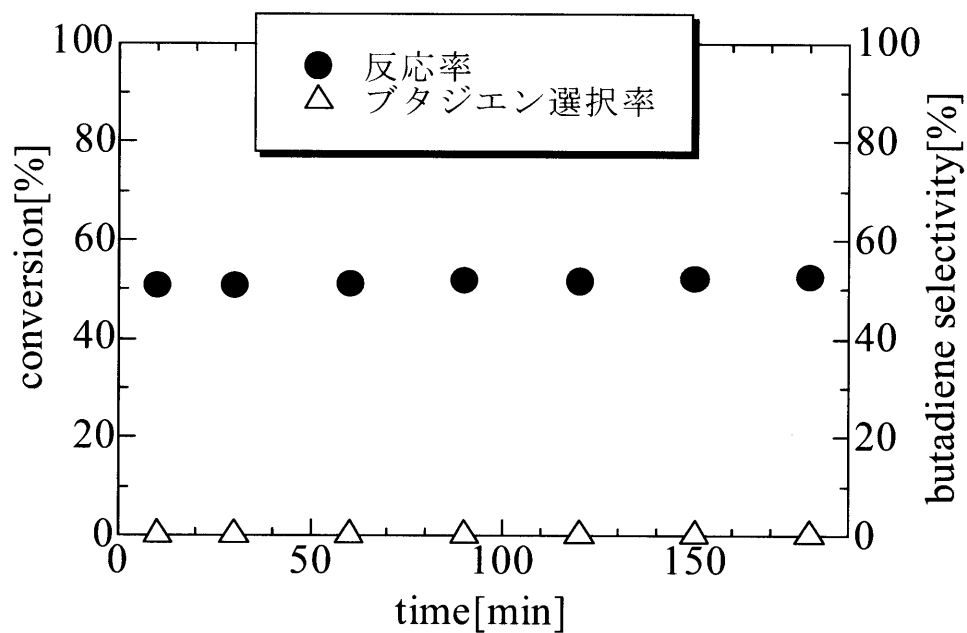


Fig.4-47 PFR 反応結果
 Al_2O_3 : ゼルゲル水溶媒法
 Pt : ミスト熱分解法

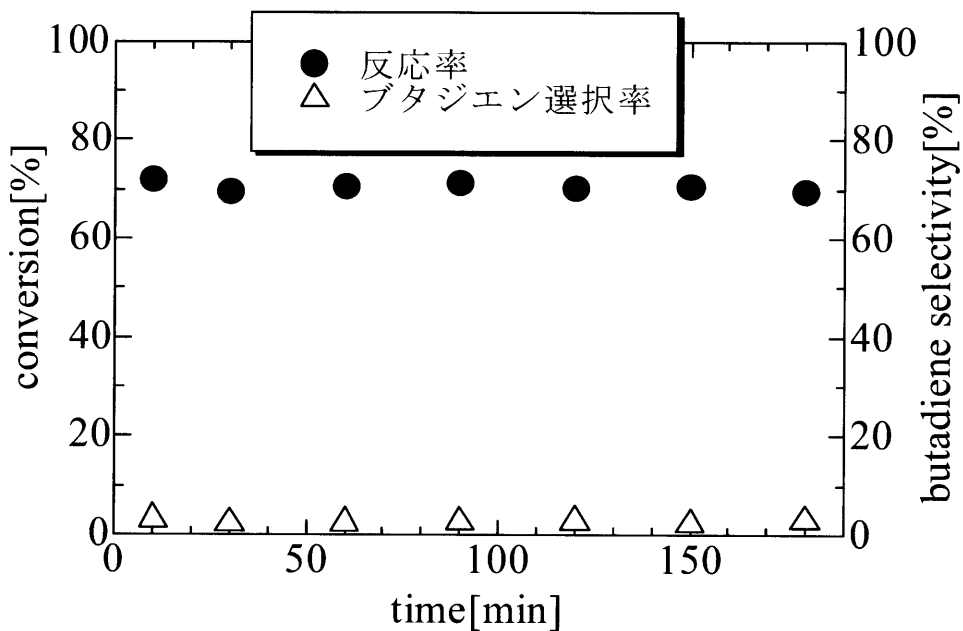
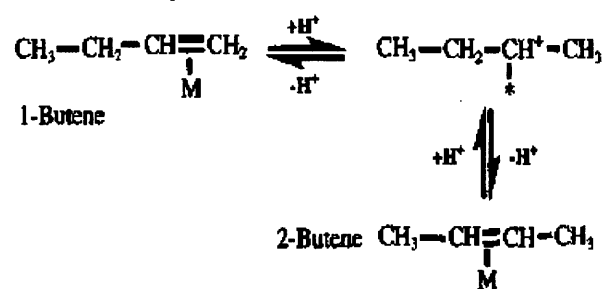


Fig.4-48 PFR 反応結果
 白金アルミナ触媒 (和光5wt%)

Bronsted Catalyzed Mechanism



Allylic Mechanism

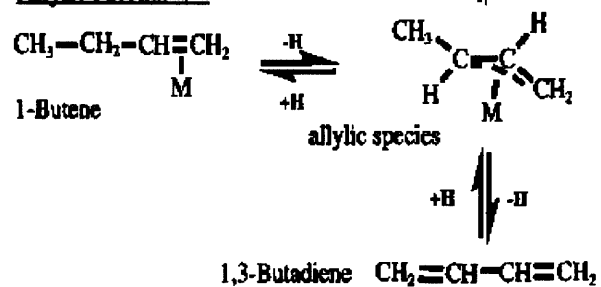


Fig.4-49 1-ブテンの異性化反応と脱水素反応の反応機構

3-5 担体の触媒活性への影響

3-5. 1 アルミナ担体の調製

アルミナ担体の担持状態を変化させ、触媒活性にどのような影響が現れるのか調べた、実験ではアルミナ担体へのアルカリ金属の添加やアルミナ層の厚みを変化させた。

3-5. 1-1 アルミナ担体へのアルカリ金属の添加

これまで、アルカリ金属の添加には、白金担持に用いる白金溶液にアルカリ金属硝酸塩を加えて、白金とアルカリ金属を同時に担持してきた。本節では、アルカリ金属をアルミナ担体へ添加し、白金触媒とアルミナ担体でアルカリ金属の添加方法を変化させたときの触媒活性への影響を調べた。アルカリ金属の添加は、ゾルゲル水溶媒法でアルミナを担持したあとで、0.0012mol/l の硝酸ナトリウム溶液を用いて添加を行い、その後白金の担持を行った。

実験結果を Fig.5-1、Fig.5-2 に示す。白金を含浸法で担持したリアクターは、Fig.4-21 の白金とナトリウムを同時に担持したリアクターと、アルカリ金属の添加方法の違いで反応活性に大きな違いがみられなかった。白金をミスト熱分解法で担持した触媒 (Fig.4-24) では、反応率が 3 倍、ブタジエン選択率は 10% 低くなり、活性に大きな違いがみられた。このように、ミスト熱分解法で活性が向上した原因として、ミストとしてアルカリ金属を供給する場合は、白金近傍の局所的な部分しか酸点を被毒できないが、アルミナ担体に含浸法でアルカリ金属を添加することによって、アルミナ担体上の多くの酸点を被毒することができ、結果として炭素析出を抑制できたのではないかと考えられる。また、白金にアルカリ金属を添加するときよりも、ナトリウムが約 10 倍 ($1.2 \times 10^{-9} \text{kg}$) も多く加えられているので、ナトリウムが助触媒として触媒活性に影響を与えていることも考えられる。

Fig.5-1 から白金を担持していないリアクターはほとんどが異性化反応であるが、Fig.4-10 に比べると大きな反応率を示した。このことから、含浸法でアルミナ担体にナトリウムを添加することにより、担体上の酸点を被毒できたと言える。Fig.5-2 から、白金なしでもブタジエンが生成し、脱水素反応が起こっていることがわかる。ナトリウムを添加したことにより、脱水素反、重合、炭素化へ経る強い酸点が弱まり、脱水素反応でとどまるのではないかと考えられる。

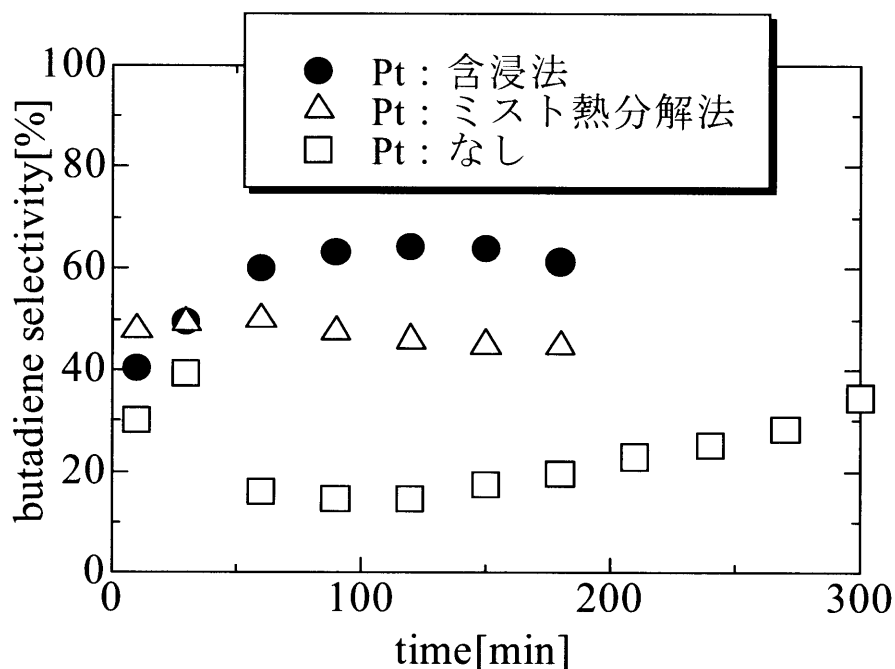


Fig.5-2 ナトリウム添加済担体への白金の担持

3-5. 1-2 アルミナ層厚みの影響

ゾルゲル法でアルミナを重ね塗りを行うことで、アルミナ層の厚みを変えて実験を行い、アルミナ層の厚みによって活性にどのような影響がみられるか試みた。

重ね塗りを2回行ったときの結果を Fig.5-3 に示す。反応率は17%とこれまで作製したリアクターの中ではもっとも高い反応率を示した。これまでの反応器に比べて、メタン、エチレン、プロピレンといった分解反応生成物が多く、分解反応が多かったため、選択率が50%と少し小さくなっている。Fig.5-4 にアルミナ層が1層と2層のときの触媒活性を比較した図を示す。反応率はアルミナ層が2層のほうが1層にくらべかなり大きかった。

SEM-EDX で触媒の表面分析を行うと、Fig.5-6、Fig.5-9 から Si の分布がアルミナが1層のときに強くはみられるが、2層のときはあまりみられなかった。このことから、アルミナ層を厚くすると下地のシリカ層の影響が小さくなり、酸性度が変えることによって、大きな活性の違いがみられたと考えらるが、cis/trans 比はアルミナ1層が cis/trans=0.9、アルミナ2層が cis/trans=0.8 であり、ほとんど同じだった。異性化反応が π -アリル中間体を経由すると考えられるので、異性体の分布による、触媒の酸塩基特性に関する情報は得られなかった。

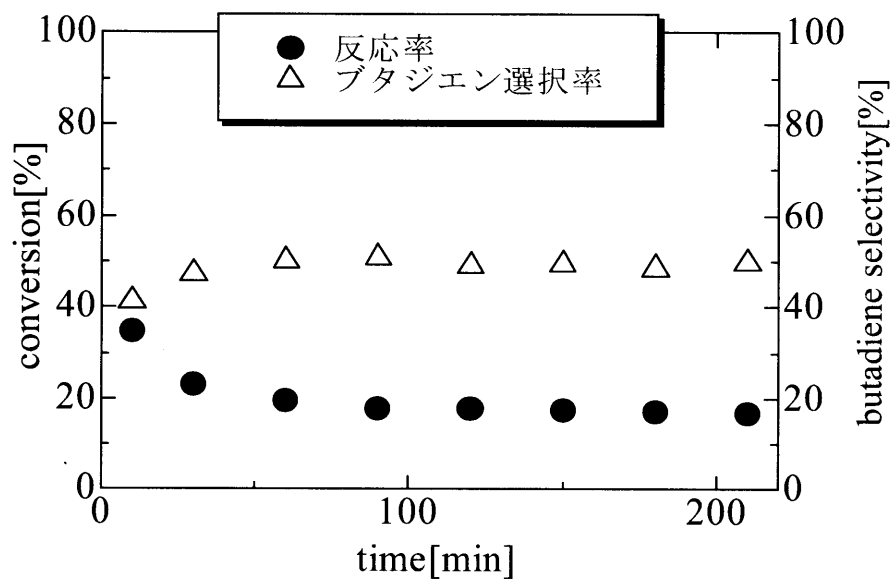


Fig.5-3 アルミナ層が2層のときの触媒活性

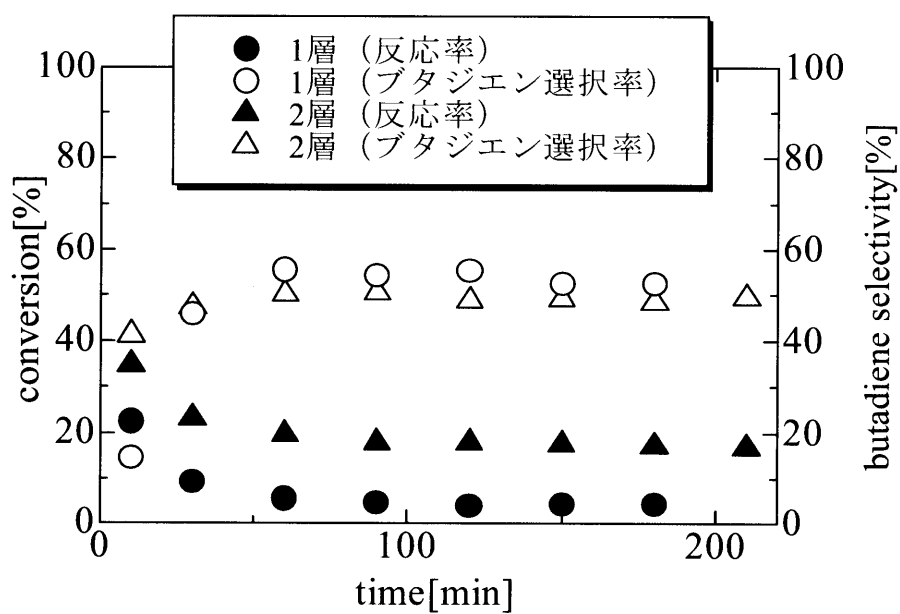


Fig.5-4 アルミナ層の厚みによる活性の比較

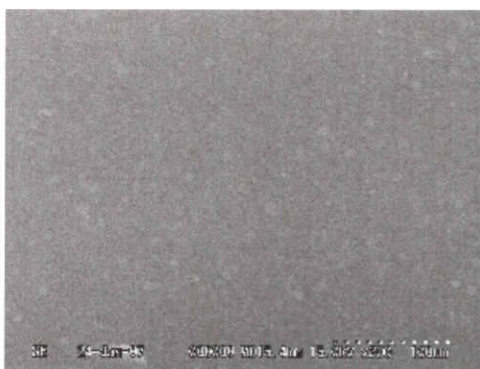


Fig.5-5 Pt-Na/Al₂O₃

アルミナ 1 層(×270)



Fig.5-6 Si のマップ

アルミナ 1 層



Fig.5-7 Al のマップ

アルミナ 1 層

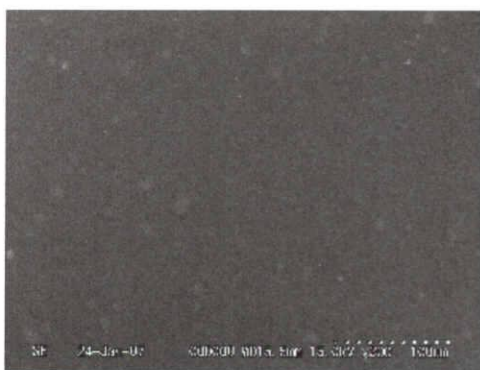


Fig.5-8 Pt-Na/Al₂O₃

アルミナ 2 層(×300)

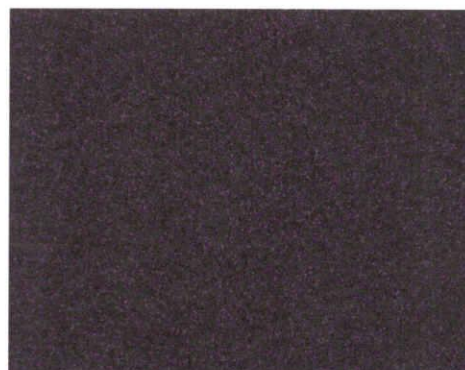


Fig.5-9 Si のマップ

アルミナ 2 層



Fig.5-10 Al のマップ

アルミナ 2 層

3-5. 2 チタニア担体の調製

これまで、マイクロリアクターの触媒調製には、白金アルミナ触媒を用いてきた。しかし、白金アルミナ触媒は炭素析出によって活性の低下を示した。実験4. 1での触媒調製法のスクリーニングにおいて、低温度での脱水素活性が優れていることを見出した。そこで、アルミナ担体の代わりにチタニア担体を用いて触媒調製を行った。

3-5. 2-1 白金チタニア触媒の調製と反応

チタニア担体の調製には、実験4. 1でおこなったゾルゲルアルコール溶媒法を用いて行った。

白金チタニア触媒を調製したマイクロリアクターでの反応結果を Fig.5-11 に示す。結果をみると、白金アルミナ触媒と同様に、炭素析出により触媒が劣化し、ほとんど反応しなかった。このため、担体にチタニアを用いても、炭素析出による劣化が起こることがわかった。

次に、白金にナトリウムを加えて、触媒を調製した。反応結果を Fig.5-12 に示す。これまでのアルカリ金属を添加した白金アルミナ触媒 (Fig.4-12) に比べると、活性に変化はなく反応率 7%、ブタジエン選択率 40%の一定の活性を示した。

温度を変化させて、反応を行った。温度は、623K、673K、723K、773K でおこなった。それぞれの温度の反応率、ブタジエン選択率を Fig.5-13、Fig.5-14 に示す。反応温度が低下すると、反応率は低下していくが、ブタジエン選択率は向上し、623K、673K ではほとんど脱水素反応しか起こらなかった。Fig.5-15、Fig.5-16 で、Pt-Na/TiO₂触媒と Pt-Na/Al₂O₃触媒 (Pt: ミスト熱分解法 6時間噴霧) の温度ごとの反応率、ブタジエン選択率を比較する。反応率は、アルミナ担体では温度の低下とともに反応率は低下していたが、チタニア担体では、723K 以下の温度では一定であった。高い温度域 (773K) では、アルミナ担体のほうがブタジエン選択率は高く、脱水素活性が高いが、低い温度域 (623K、673K) ではチタニア担体のほうがブタジエン選択率は高く、脱水素活性が高かった。これは実験4. 1での触媒調製法のスクリーニングにおいて、チタニア担体が低温度での脱水素活性が優れていることと一致し、低い温度での反応ではチタニア担体が優れていることがわかった。

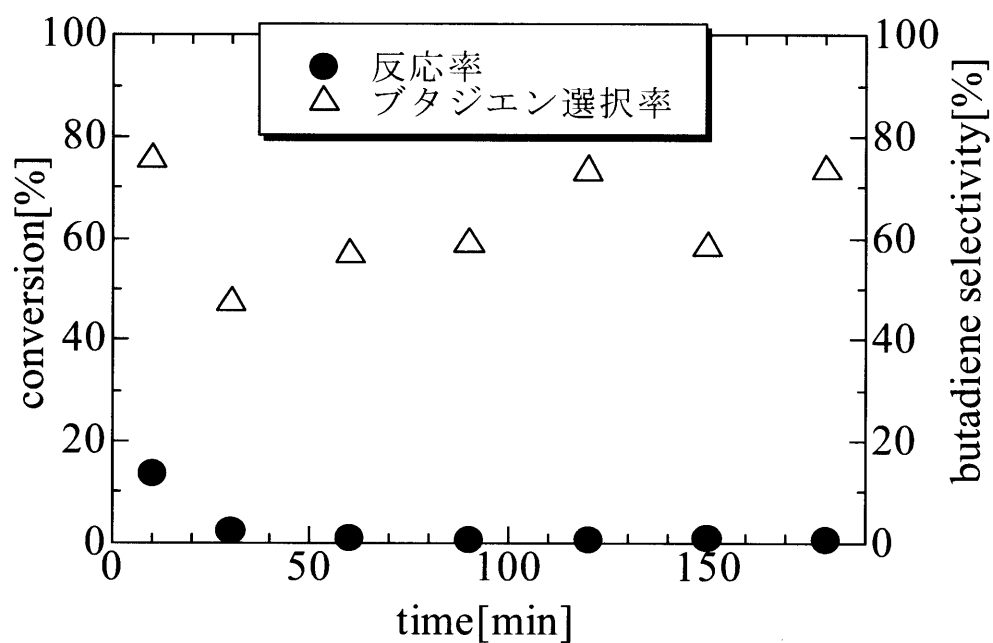


Fig.5-11 Pt/TiO₂触媒での反応結果

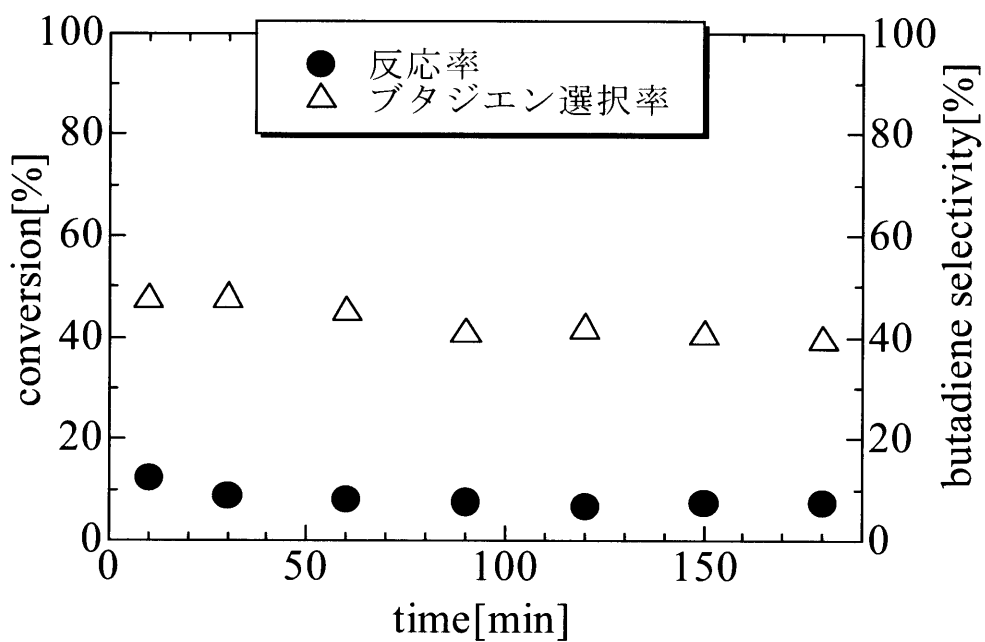


Fig.5-12 Pt-Na/TiO₂触媒での反応結果
(Pt:Na=10:1)

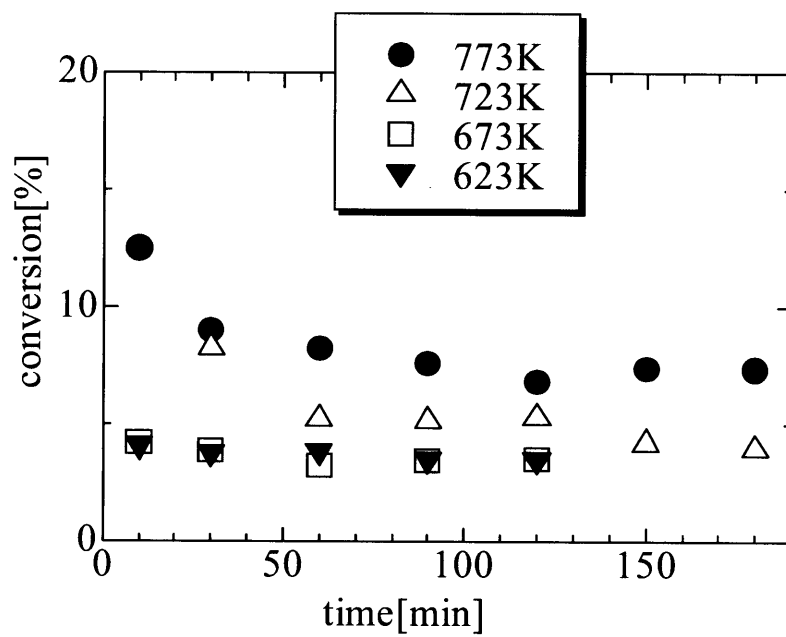


Fig.5-13 反応温度ごとの反応率
Pt-Na/TiO₂(Pt:Na=10:1)

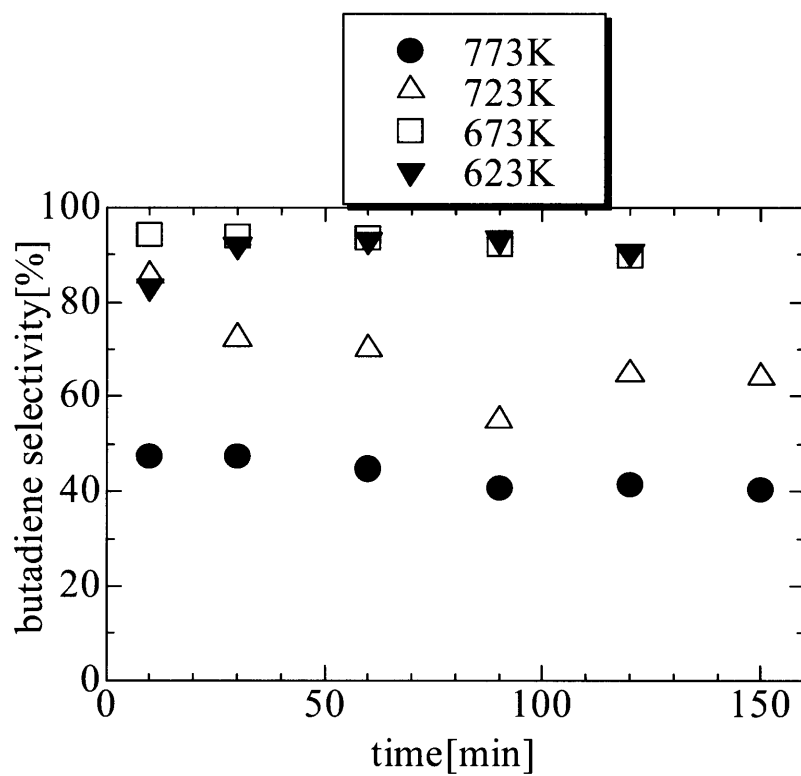


Fig.5-14 反応温度ごとのブタジエン選択率
Pt-Na/TiO₂(Pt:Na=10:1)

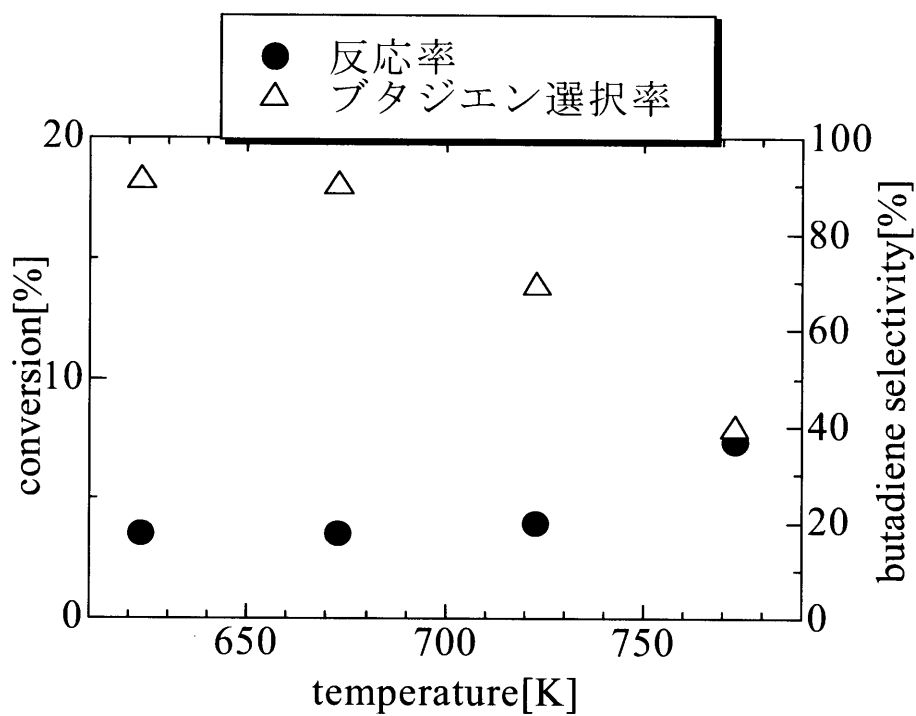


Fig.5-15 温度ごとの反応結果
Pt-Na/TiO₂(Pt:Na=10:1)

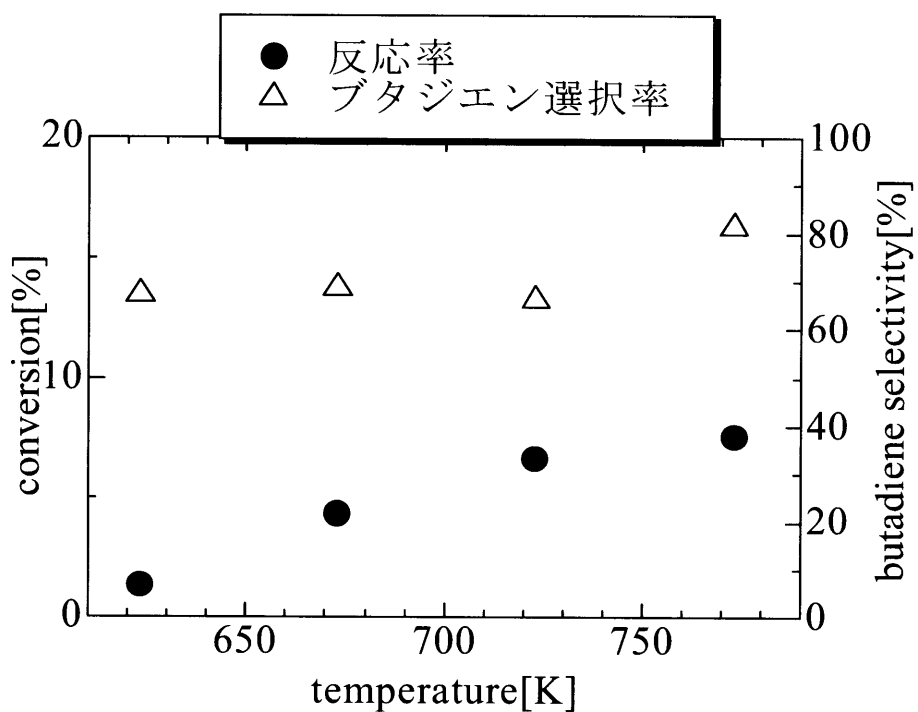


Fig.5-16 温度ごとの反応結果
Pt-Na/Al₂O₃(Pt:Na=10:1)

3-5. 3 触媒のキャラクタリゼーション (XPS) ²³⁾²⁴⁾

これまでの実験で、アルミナの厚みやナトリウムの添加など、触媒担体の状態によって活性が大きく異なることがわかった。このことから、触媒の活性に担体の影響が強く出ていることがわかる。そこで、担体がどのように触媒に影響を及ぼしているか調べるために、XPS を用いて表面分析を行った。

XPS は結晶材料工学専攻財満研究室の装置を使用し、サンプルには以下のものを選んだ。

- ① Al_2O_3 (Pt なし)
- ② Pt-Na/ Al_2O_3 (Pt : 含浸法)
- ③ Pt-Na/ Al_2O_3 (Pt : 含浸法 濃度 1/10)
- ④ Pt/ Al_2O_3 (Pt : ミスト熱分解法)
- ⑤ Pt-Na/ Al_2O_3 (Pt : ミスト熱分解法)
- ⑥ Pt-Na/ Al_2O_3 (Pt : ミスト熱分解法、 Al_2O_3 2 層)
- ⑦ Pt-Na/ Al_2O_3 (Pt : ミスト熱分解法、Na : 含浸法)

測定にはマグネシウムの特性X線 (**1253.6 eV**) をX線源とした。またチャージアップによる補正は「表面の汚れ」に基づく C_{1s} 準位 (**284.6 eV**) を用いて行った。

Fig.5-17 のようにワイドスキャンを行った後で、Pt4d5、Al2s、O1s のピークのある範囲を精密測定した。NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database²⁵⁾を参照して、それぞれのピークの報告された binding energy を Table.5-1 に示す。

Table.5-1 XPS のピーク

element	spectral line	Formula	Binding Energy[eV]
Pt	4d5/2	Pt	314.2、314.6、314.7
		PtO	317.3
		PtO2	318.1
	4f5/2	Pt	74.2、74.5
Na	4f7/2	Pt	70.8、71.0、71.3
		PtO	73.8、74.2、74.6
		PtO2	74.6、74.9、75.0
		Pt/Al2O3	71.0
Al	1s	Na	1071.4
		Na2O	1072.5
	2p	Na	30.4、30.5、30.8
		Na2O	31.3
	2s	Na	63.4、63.5
		Na2O	64.2
	1s	Al	1558.2
		Al2O3/Al	117.9
	2p	Al	72.8
		Al2O3	74.3、74.6、74.7
		Al2O3/Al	74.8、75.876.2
	2s	Al	117.9、118.0、118.2
		Al2O3	116.3、118.7、119.0、120.6
		Pt/Al2O3	119.6
		Al2O3/Al	120.4、120.6、121.0
O	1s	PtO2	531.4、531.9
		Al2O3	528.3、531.0、532.3
		Pt/Al2O3	531.4

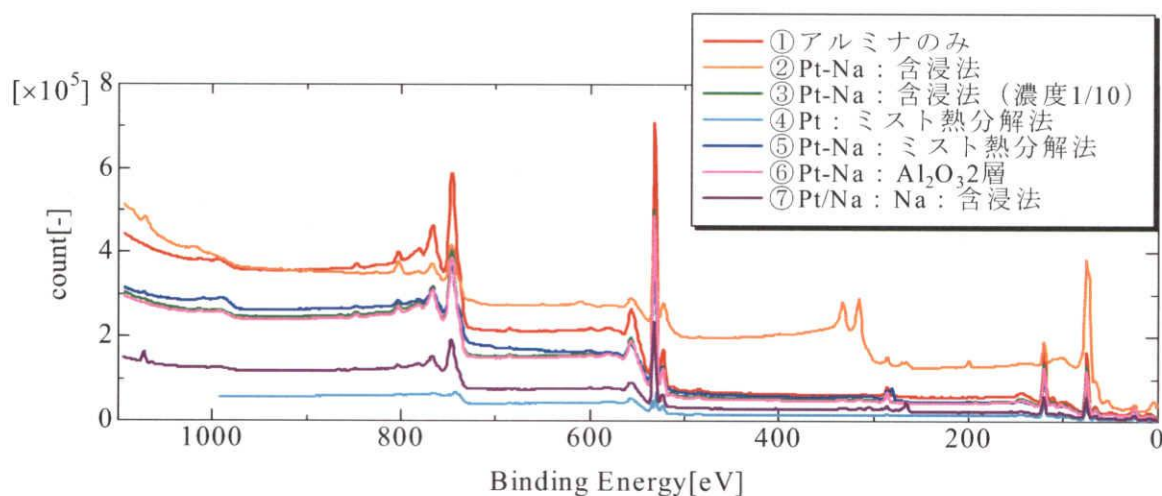


Fig.5-17 ワイドスキャン

1) Pt4d5 準位

Fig.5-18 にそれぞれ Pt4d5 準位のピークを示す。アルミナのためのサンプルでは白金を担持していないため、ピークは検出されなかった。Fig.5-19～Fig.24 にノイズの処理、ピークの分離を行い、データ処理を行ったピークを示す。これをみると、それぞれの Pt4d5 準位のピークは、

②Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : 含浸法)	315.3eV
③Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : 含浸法 濃度 1/10)	314.6eV
④Pt/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法)	315.0eV
⑤Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法)	314.2eV
⑥Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法、Al ₂ O ₃ 2 層)	314.5eV
⑦Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法、Na : 含浸法)	313.4eV

であった。

Table.2-1 から、③、⑤、⑥、⑦が Pt のピークが見られた。②、④は PtO のピークがみられた。

②と③から、同じ含浸法でも、担持量が小さいほうが結合エネルギーが小さくなった。③と⑤の白金の担持量が同じ触媒では、調製方法が異なっても結合エネルギーが同じぐらいであるため、白金の担持量が増えたため結合エネルギーがシフトしてしまったことがわかる。実験 4. 2. 6 で白金量が少ないほうが反応率が大きかったのは、このように白金の酸化状態が変化してしまい、添加量が増えると、Pt から Pt²⁺ と変化したためであるといえる。金本の研究²⁶⁾では、Pt/SiO₂ 触媒で、シリコン基板の酸化処理時間を変化させることによって SiO₂ 層の厚みを変化させ、最適な SiO₂ 層の厚みを調べている。金本によると、酸化処理時間を変化させた触媒の中で、反応率が大きい触媒ほど結合エネルギーが小さかった。このため、結合エネルギーが小さいほど、触媒活性は大きくなると考えられる。②と③では白金担持量の少ない③のほうが、結合エネルギーが小さいので、反応率が大きくなっていると考えられる。

④、⑤、⑦から、ナトリウムの添加量が増えるごとに、ピークがシフトしていることがわかる。このことから、助触媒としてナトリウムが働き、活性が向上したことが考えられる。

⑤、⑥からアルミナ層の厚みによって、Pt4d5 のピークの位置はほとんど変化しなかった。アルミナ層の厚みによって Pt の電荷に影響を与えていないことになる。

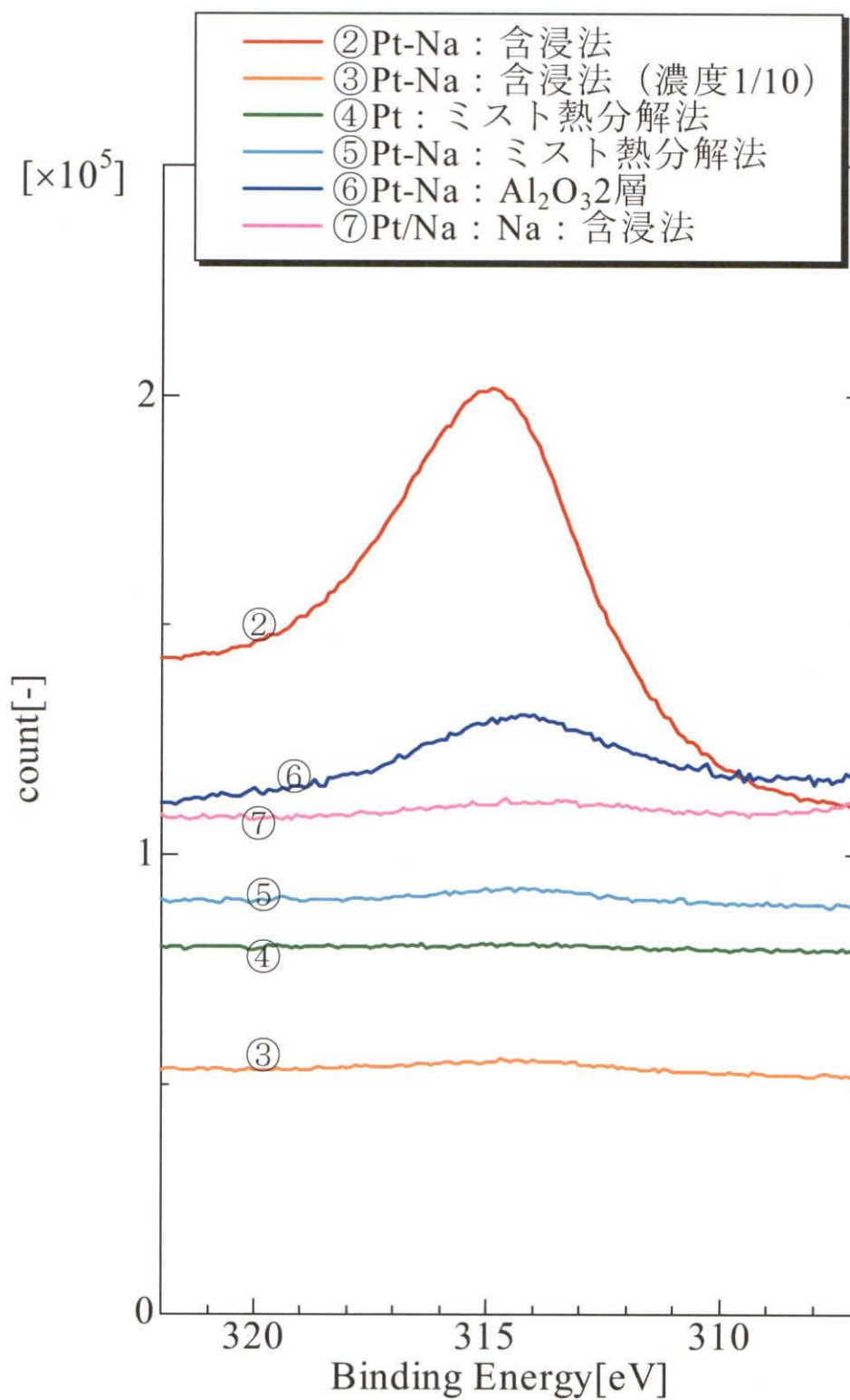


Fig.5-18 Pt4d5 ピーク

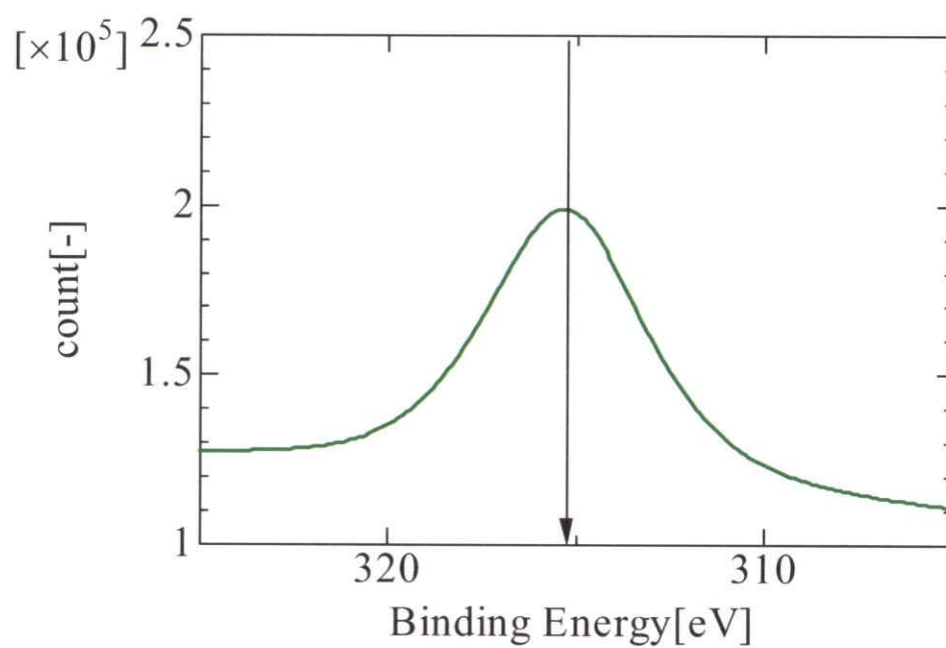


Fig.5-19 ②Pt-Na/Al₂O₃(Pt : 含浸法)
Pt4d5のピーク

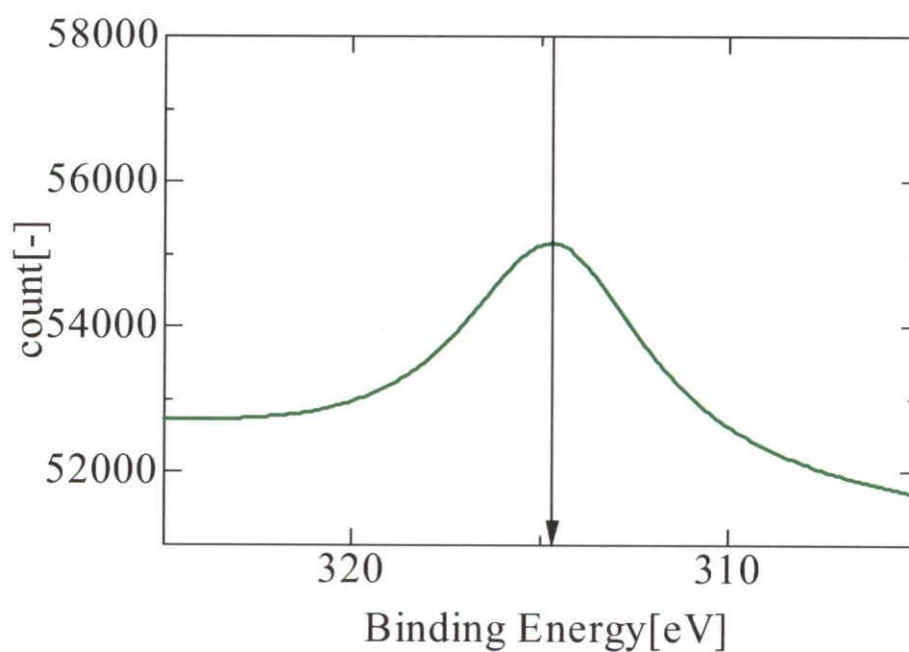


Fig.5-20 ③Pt-Na/Al₂O₃(Pt : 含浸法 濃度1/10)
Pt4d5のピーク

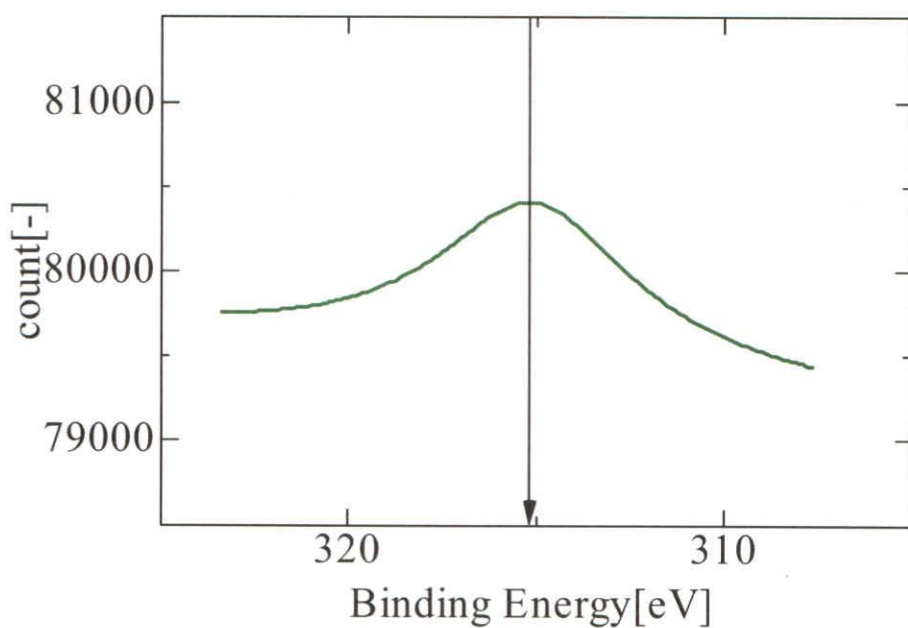


Fig.5-21 ④Pt/Al₂O₃(Pt:ミスト熱分解法)
Pt4d5のピーク

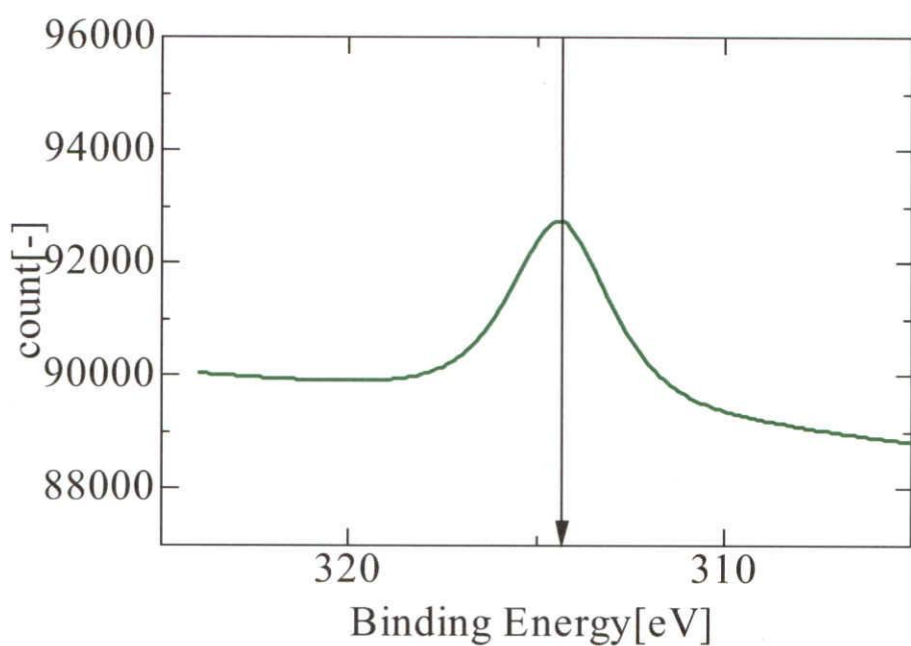


Fig.4-22 ⑤Pt-Na/Al₂O₃(Pt:ミスト熱分解法)
Pt4d5のピーク

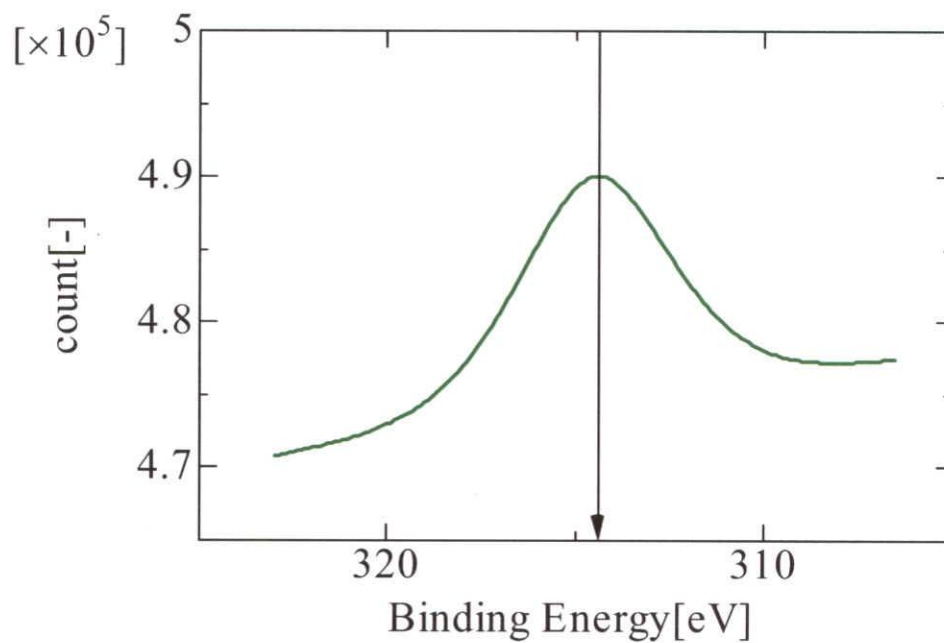


Fig.5-23 ⑥Pt-Na/Al₂O₃(アルミナ2層)
Pt4d5のピーク

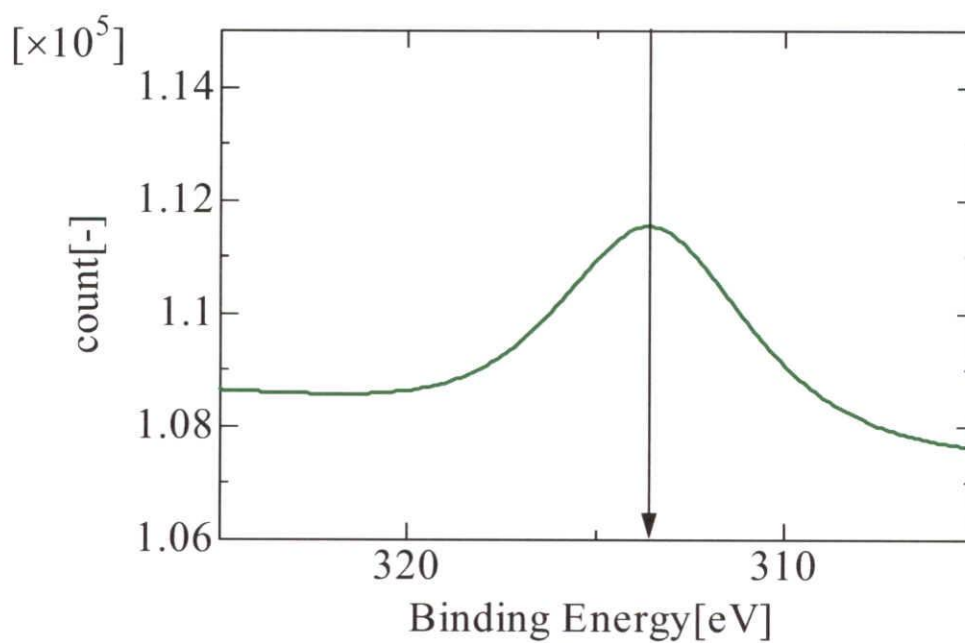


Fig.5-24 ⑦Pt-Na/Al₂O₃(Na：含浸法)
Pt4d5のピーク

2) Al2s 準位

Fig.5-25 にそれぞれ Al2s 準位のピークを示す。これをみると、それぞれの Pt4d5 準位のピークは、

①Al ₂ O ₃ (Pt : なし)	118.9eV
②Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : 含浸法)	119.4eV
③Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : 含浸法 濃度 1/10)	119.0eV
④Pt/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法)	119.1eV
⑤Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法)	119.2eV
⑥Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法、Al ₂ O ₃ 2 層)	119.3eV
⑦Pt/Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法、Na : 含浸法)	119.1eV

であった。

①のアルミナのみでは結合エネルギーが 118.9eV で Table.2-1 より Al₂O₃ のピークがみられた。白金を担持した触媒は、ピークがシフトして、Pt/Al₂O₃ とのピークがみられたので、Pt/Al₂O₃ として存在していることがわかる。とくに、白金量の多い②が一番シフトが大きいので、白金の量によって Al の電荷が大きく変わることがわかる。

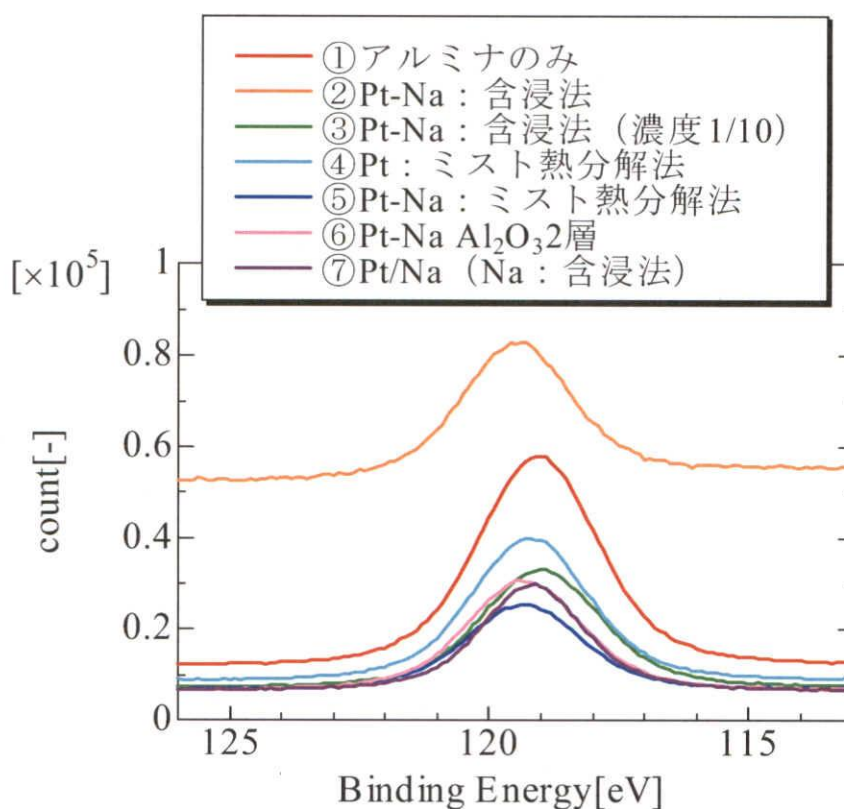


Fig.5-25 Al1s ピーク

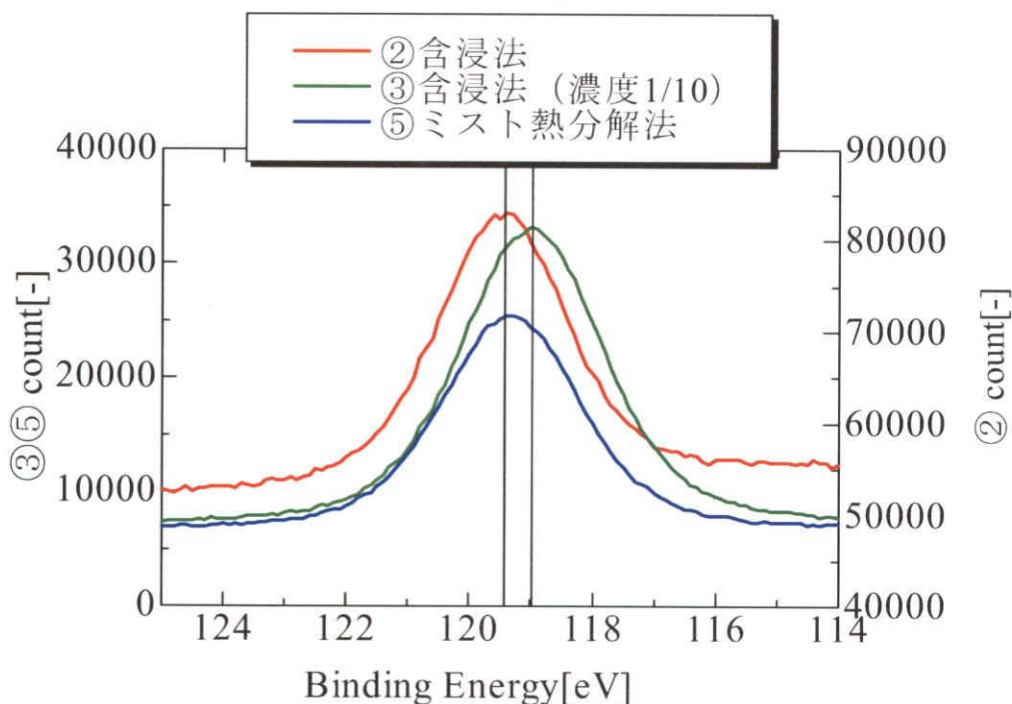


Fig.5-26 Al1s ピーク (②③⑤)

3) O1s 準位

Fig.5-27 にそれぞれ O1s 準位のピークを示す。これをみると、それぞれの Pt4d5 準位のピークは、

①Al ₂ O ₃ (Pt : なし)	531.1eV
②Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : 含浸法)	531.6eV
③Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : 含浸法 濃度 1/10)	531.0eV
④Pt/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法)	531.1eV
⑤Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法)	531.2eV
⑥Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法、Al ₂ O ₃ 2 層)	531.2eV
⑦Pt-Na/Al ₂ O ₃ (Pt : ミスト熱分解法、Na : 含浸法)	531.3eV

であった。

多くのピークが 531.0eV あたりであり、Al₂O₃ のピークがみられた。②では 531.6eV と Pt/Al₂O₃ のピークがみられた。白金量が多いため、ピークがシフトしたものと考えられる。そのほかの触媒では、白金量が少なく、担体の Al₂O₃ のピークがより強く現れたものと考えられる。

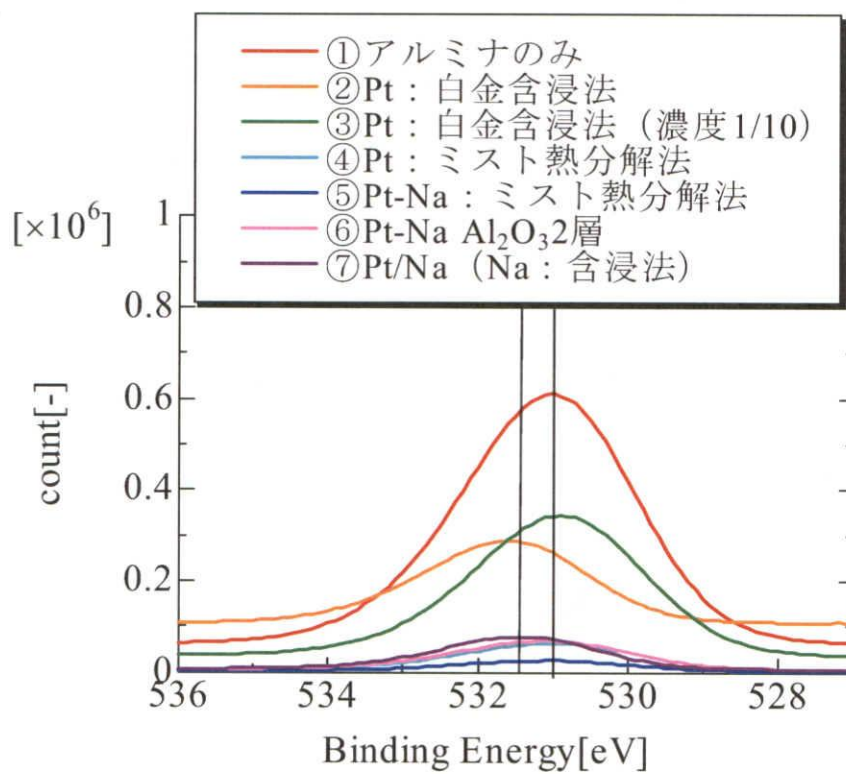


Fig.5-27 O1s ピーク

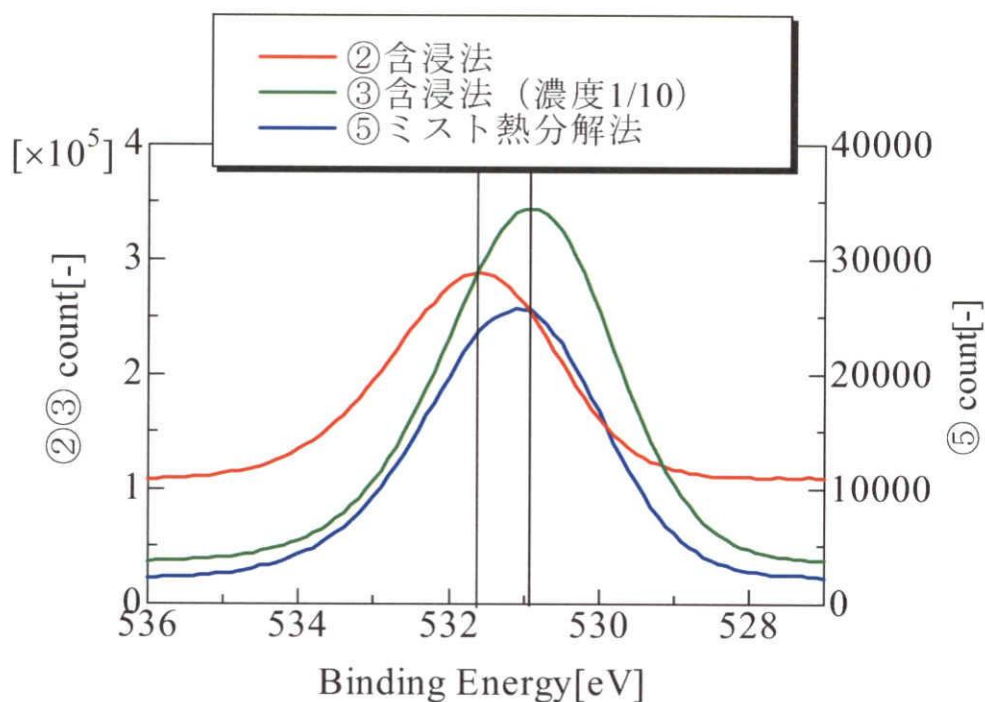


Fig.5-28 O1s ピーク (②③⑤)

4) まとめ

Fig.5-17 から Si のピークがみられなかったので、シリコン基板はアルミナ担体で覆われていることがわかる。

Pt4d5 準位のピークから、含浸法での白金量の違いにより、ピークが Pt から PtO にシフトしているのがみられ、白金の酸化状態が変化しているのがわかった。実験4. 2. 6で白金担持量の少ないほうが触媒活性が大きくなったのは、白金量が増えることにより酸化状態が Pt から Pt²⁺に変化してしまったことがわかった。

また、ナトリウムの添加量によつての Pt4d5 準位のピークがシフトしているので、白金が触媒上の酸点を被毒して炭素析出を抑制しているだけでなく、助触媒としてもはたらいていることがわかった。

Al2s 準位、O1s 準位のピークから、ほとんどが Al₂O₃ として存在し、白金担持量が増えると、Pt/Al₂O₃ にピークがシフトしていった。

アルミナ層2層の触媒⑥は、Pt4d5 準位、Al2s 準位、O1s 準位のピークがアルミナ層1層の触媒⑤とほとんど同じであった。実験5. 1. 2でアルミナ層の厚みにより、触媒活性に大きな違いがみられたため、触媒の電子状態が異なると考えていたが、アルミナ層の厚みによって電子状態に変化がないことがわかった。

・参考文献

- 1) JCII 活動報告書「マイクロリアクターロードマップ」(2000)
- 2) 化学工学 66、53-77 (2002)
- 3) 化学工学会 66 年会予稿、1207 (2001、広島)
- 4) 化学工学会 37 回秋季大会予稿、1213-1214(2005、岡山)
- 5) 化学工学 69、32-34(2005)
- 6) R.S.Wegeng et al/Fuel Cells Bulletin 28,8-13 (2002)
- 7) J.D.Holladay et al./Journal of Power Sources 4630、1-7 (2002)
- 8) 『固体触媒のキャラクターゼーション』触媒学会編、講談社サイエンティフィック
- 9) Valerie Meille/Applied Catalysis A:General,Review(2006)
- 10) 『ゾルゲル法の科学』作花済夫著、アグネ承風社
- 11) K.Haas-Santo et al/Applied Catalysis A:General 220,79-92(2001)
- 12) 化学工学会 67 年会予稿、C318 (2002、福岡)
- 13) J.C.Ganley et al/Juornal of Catalysis 227,26-32(2004)
- 14) Marilyn Roumanie et al/Catalysis Today 110,164-170(2005)
- 15) 化学工学会論文集 26、895-897(2000)
- 16) Michael T.Janicke et al/ Juornal of Catalysis 191,282-293(2000)
- 17) 化学工学論文集 30「マイクロ特集」(2004)
- 18) B.Yoldas /American Ceramic Society Bulletin 54,289(1975)
- 19) Sonia A.Bocanegra et al/Chemical Engineering Journal 118,161-166 (2006)
- 20) Gilberto Garcia Cortez et al/Journal of Chemical Technology and Biotechnology 53,177-180(1992)
- 21) Ekaterina Novakova et al/Catalysis Communication 6,586-590 (2005)
- 22) Narayanan C.Ramani et al/Journal of Catalysis 173,105-114(1998)
- 23) 『X 線光電子分光法』日本表面科学会編、丸善株式会社
- 24) 『固体表面分析 I』大西孝治編、講談社
- 25) NIST Stadard Reference Database 20,Version3.4(Web Version)
<http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>
- 26) 金本新修士論文 (2006)

4. 液二相系マイクロリアクター

4-1 はじめに

4-2 マイクロ放電加工によるステンレス製チップ

4-3 ガイドライン付きガラス製チップ

4-4 回分反応器による有機-水 2 相系での塩化ベンゾイルの加水分解

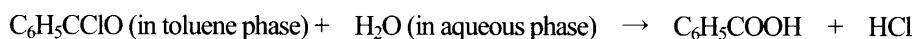
4-1 はじめに

近年、サブミリサイズ以下のマイクロチャンネルをさまざまな化学工学の単位操作へ応用する可能性が検討されている。チャンネルの材質も使用温度や使用薬品に応じて、プラスチック、シリコン、金属、ガラスなどさまざまである。こうしたマイクロチャンネルは、1) 単位体積あたりの表面積が大きい、2) 分子拡散が支配的で混合が早い、3) 層流が容易に形成される、4) 温度制御の精密化、5) 微量の操作が可能、などの特徴がある。化学反応系への応用においても、こうした特徴を活かすことで、反応を素早く、安全に実施することができる。たとえば、はげしい発熱を伴う有機物のフッ素化反応における熱の除去、グリニヤール反応等における温度の精密制御、芳香族ニトロ化反応における有機-水 2 相界面の増大、アミノ酸の電解合成における拡散距離の短縮、非定常操作におけるレスポンスの向上などが上げられる。効率的な実施に当たっては、それぞれの反応の特徴を活かす反応器（マイクロチャンネル）の選択が必要となる。具体的な反応についての最新の成果は、成書に纏められているので参照されたい¹⁾。

筆者らも、比較的温度的の高い気相反応にマイクロリアクターを利用する目的には、シリコンチップを選択し、フォトリソグラフィーで作成したチャンネル内への触媒の設計法を検討している²⁾。一方で、比較的穏和な温度で進行する液相反応のためには、ガラスチップを採用し、2 相層流による反応界面積の増加を目的に検討を進めている。本稿では、後者の検討結果について紹介する。

液多相系の反応は、界面を通して反応物が移動したり、反応が進行したりする。従って、「液全体の体積に対して、界面積の比率が大きい」というマイクロチャンネルの特性を活かせば、効率の良い反応系が実現できるはずである。また、2 相層流が反応器入り口から出口まで安定して実現できれば、反応器出口を 2 流路型にすることで、各々の相を独立して分取出来ることになり、製品の分離精製のステップが簡素化可能となる。しかし、物性の異なる 2 つの液相で層流を達成するのは困難である。そこで、山川らは、2 相層流を達成するため、マイクロチャンネル中央部に破線状のガイドラインを設置し、層流の安定化を目指す提案を行っており³⁾、丸山らは、液液抽出系でその有効性を指摘している⁴⁾。当研究室においても、東ソー(株)より、このガイドライン付きのマイクロリアクターの提供を受けその効果を検討している。

本稿では、有機-水 2 相系反応のモデルとして塩化ベンゾイルの加水分解反応を取り上げた。具体的には、トルエンに溶解した塩化ベンゾイル相と水相との混合による界面反応をマイクロリアクターを用い室温～80℃の範囲で実施し、通常の回分反応器での成績と比較した。



塩化ベンゾイルは、芳香族エステル合成など、さまざまな有機合成反応に利用される⁵⁾。その加水分解反応は、水相が共存する場合、副反応としてきわめて迅速に進行する。したがって、界面での物質移動が顕著に表れるモデル反応であるとともに、将来的に、マイクロリアクターでの塩化ベンゾイルを用いた合成反応を設計する際、検討すべき反応でもある。

4-2 マイクロ放電加工によるステンレス製チップ

厚さ $200\mu\text{m}$ のステンレス薄板にマイクロ放電加工で、幅 $200\mu\text{m}$ 、長さ 10cm の Y 字型チャンネル (2 入力・1 出力) を作成した (NUSS01)。図 1 に示すとおり、上下をテフロンフィルムでシールし、ポリカーボネート板を介してステンレスホルダーに固定した。反応時には反応器全体を温度制御した湯浴に浸し、反応温度を設定した。流動状態の観察には、トルエン及び水を各々着色して等流速で供給した。図 2 に流動状態の顕微鏡写真を示す。送液速度が 0.33ml/min (トルエン) + 0.33ml/min (水) 以上では図 2 (a) に示すような安定した 2 相層流が得られた。 $0.08+0.08\sim 0.33+0.33(\text{ml/min})$ の間では、2 相流は安定せず、図 2 (b) のような、蛇行流や渦巻き流となった。 $0.08+0.08(\text{ml/min})$ 以下では、図 2 (c) のような微少な液泡が生じ、プラグ流のように進行した。実際の加水分解反応は、反応物の塩化ベンゾイル (400mol/m^3) および内部標準のテトラデカン (400mol/m^3) をトルエンに溶解させて反応液としマイクロフィーダーで供給し、他方、蒸留水を別のマイクロフィーダーで供給することで、マイクロチャンネル中で両相を接触させた。出口溶液は、冷却した毛細管に捕集し、静置して相分離したところで、両相を各々分析に供した。生成物は有機相、水相両相に分配するため、両相を分析しその結果を総合して全体の反応率を計算した。分析はガスクロマトグラフィーによった。結果を反応率と空間時間の関係として図 3 に示す。供給速度 = $0.33+0.33\text{ml/min}$ (空間時間 = 0.36 s) で反応率 2.56%、 $0.08+0.08\text{ml/min}$ (空間時間 = 1.44 s) で反応率 4.98%、 $0.04+0.04\text{ml/min}$ (空間時間 = 2.88 s) で反応率 6.97 であった。

4-3 ガイドライン付きガラス製チップ

4-3. 1 有機-水 2相流の形成

層流を安定化させる工夫として、図4に示すような、破線状のガイドラインをマイクロチャンネルの中央部に設置したガラス製 X 字型チャンネル (2 入力+2 出力) を東ソー(株)より提供いただいた(TSR シリーズ)。これらの主要諸元を表1にまとめ、上述のステンレス製チャンネルと比較した。図5にリアクターの組み立て図を示す。フォトリソグラフィとウエットエッチング法でガラス基板上に図4に示すような破線状の整流壁(ガイドライン)を有するマイクロチャンネルが作成された。これにガラスカバーを熱融着してリアクターチップとし、ステンレス製ホルダーに固定した。さらに、テフロンパッキングを介して、液の出入り口を接続した。送液には、液クロ用ポンプを用い、出口成分は独立して捕集した。トルエン-水 2 相流の流動状態の顕微鏡写真を図6および図7に示す。0.02(トルエン)+0.02(水)(ml/min)以上の供給速度では、図6(b)のような2相層流が得られた。この流れは図6(a)のように、出口分岐まで安定しており、2相の完全分離の可能性を示唆している。供給速度を小さくすると、図7のように流れが不安定になる。乱れが小さい場合は図7(a)のように、ガイドラインの効果により、乱れが修復されて行くが、乱れが大きくなると、一方の相がガイドラインを逸脱して、他方の相に侵入する。その結果、図7(b)のように出口分岐と界面が不一致となり、完全な分離は達成できなくなる。

実際に出口液を分別捕集し分析した。図8に有機相出口での捕集液の組成、図9に水相出口での捕集液の組成を示す。安定した2相層流を示す供給速度 0.02+0.02 ml/min 以上では、トルエン相に若干の水の溶け込みはあるものの、ほぼ完全な分離が達成されたと言える。一方、これより供給速度を下げると、図7のような乱れが生じ、相互に液の混入が認められた。このように、2入力-2出力の X 字型リアクターを構成し、操作条件を最適化する事で、2相流の完全混合が可能となることが示された。ガイドライン付きのマイクロチャンネルを用いることで、層流が安定化する操作条件の最適範囲も拡大する事ができる。

4-3. 2 有機-水 2相流系での塩化ベンゾイルの加水分解

上述のガイドライン付きマイクロリアクターを用いて、トルエン溶液-水 2相系で塩化ベンゾイルの加水分解反応をおこなった。TSR13を用いた場合の反応の経時変化を図10に示す。反応は1時間程度で安定化した。反応温度を変化させても、安定活性はほとんど変化しなかったことは、本反応における物質移動の重要性を示すものである。供給流速をさまざまに変化させて、安定活性を測定した。図11に反応率と空間時間の関係として整理した。空間時間が小さい領域では、空間時間の影響は大きくないが、空間時間が大きくなると反応率が急激に向上した。空間時間が大きい領域では2相層流に乱れが生じるため、完全な分離は困難になる。図12には、TSR19の反応結果を示す。この場合は、空間時間の小さいところから、促進効果が著しい。表1より、TSR13とTSR19はチャンネルサイズはほとんど変わらないが、TSR13ではガイドライン長さが100 μ m、間隔が100 μ mであるのに対し、TSR19ではガイドライン長さ50 μ m、間隔50 μ mである。すなわち、界面積自体は等しいが、ガイドライン数が2倍となっている。丸山ら⁴⁾はCFD計算を行い、ガイドラインの後方で層流に若干の乱れが生じ、界面での拡散が促進されることが、液液抽出の効率が向上するとしている。本系の場合もこうした効果のため、空間時間の小さい場合すなわち液流速の大きい場合に促進効果が著しいと考えられる。

4-4 回分反応器による有機-水2相系での塩化ベンゾイルの加水分解

マイクロリアクターの効率を評価するため、モーター駆動の6枚翼の攪拌装置を備えた、回分反応器による反応をおこなった。図13に攪拌回転数の影響を示す。400から1200rpmまでは、反応率は急速に向上した。このことは本反応における拡散の影響が大きいことを示している。1600と1750rpmでは、経時変化はほとんど等しく、本反応器での攪拌の限界を示している。1750rpmのデータから外挿して、反応時間の短い領域の反応率を見積もった。1.4秒で0.32%、0.36秒で0.08%、0.06秒で0.014%であった。ガイドラインのないNUSS01の場合、空間時間1.4秒で4.9%、ガイドラインのあるTSR13の場合空間時間1.3秒で13.0%であった。したがって、回分反応器の40倍近い効率を示している。TSR13で安定な2相層流が形成される、空間時間0.06秒では、反応率が6.2%であった。これは、回分反応器の400倍近い値である。もちろん、回分反応器の開始後数分間のデータをこのように反応時間の小さい領域に外挿するのには無理があるが、マイクロリアクターの効率の高さを推し量るには十分であろう。

4-5 まとめ

有機-水2相系の反応をおこなうための、マイクロリアクターの利用について検討した。相間の物質移動の影響が大きい塩化ベンゾイルの加水分解反応をモデルに、液2相系用マイクロリアクターの特性を評価した。ガイドラインを設置し2相層流を安定化させた反応器では、2入力-2出力のX字型チャンネルを用いることで、反応後に有機相と水相を独立して完全に回収できることが示された。拡散の影響を強く受ける系では、流体体積に対する界面積の比が大きいマイクロチャンネルの利用が有効であり、攪拌槽型の回分反応器を凌駕する可能性が示された。また、ガイドライン特有の促進効果については、今後の検討が望まれる。本研究では、モデル反応として加水分解反応を取り上げたが、本反応は、塩化ベンゾイルの係わるさまざまな反応の副反応でもあり、主反応に関する検討の中でも重要な位置を占めるため、今後の展開が期待される。

謝辞

マイクロ放電加工によるステンレス製チップの作成は、名古屋大学工学研究科技術部に依頼した。また、ガイドライン付きガラス製マイクロリアクターは、東ソー(株)より提供頂いた。ここに記して、感謝します。

参考文献

- 1) V.Hessel, S.Hardt and H.Lowe, Chemical Micro Process Engineering, WILEY-VCH, 2004
- 2) T. Tagawa, H.Shimizu and H. Yamada, Materials Forum, 29 205-209 (2005)
- 3) 山川、押手、片山、二見、大川、西澤、化学工学論文集、30,95-97 (2004).
- 4) T.Maruyama, T.Kaji, T/Ohkawa, K. Sotowa, H. Matsushita, F. Kubota, N. Kamiya, K. Kusakabe and M. Goto, The Analyst 129,1008-1013 (2004)
- 5) 井土、清水、晋、後藤、化学工学論文集、29、534-540 (2003)

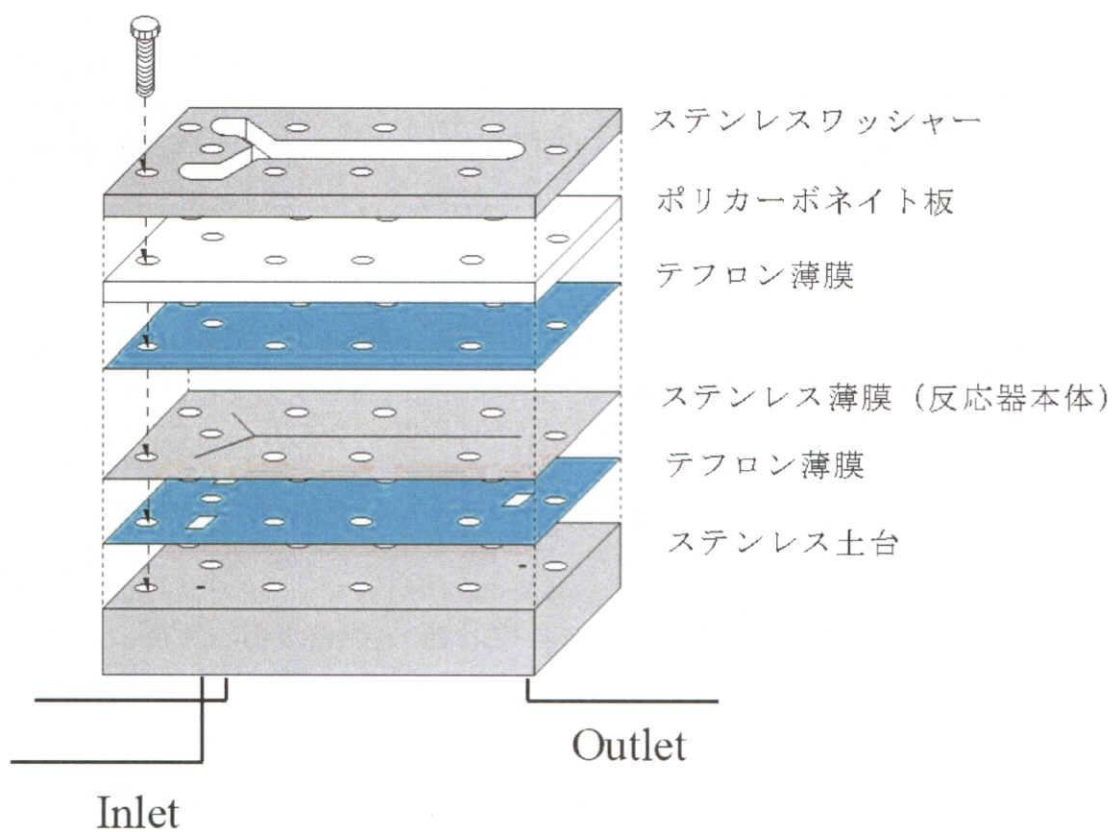


図1 マイクロ放電加工によるステンレス製マイクロチャンネルとリアクターのセットアップ

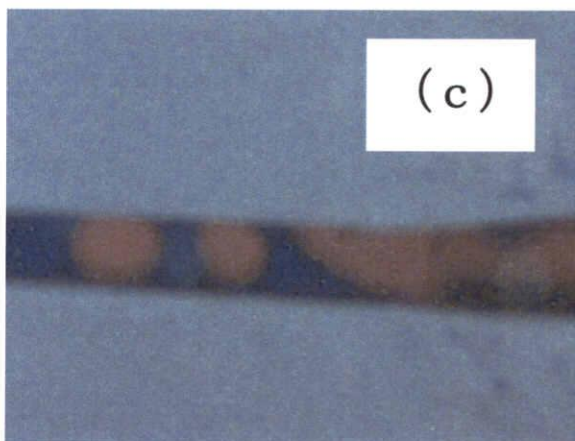
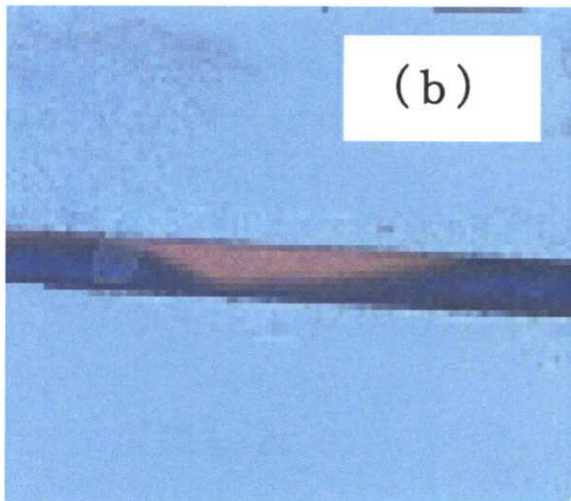
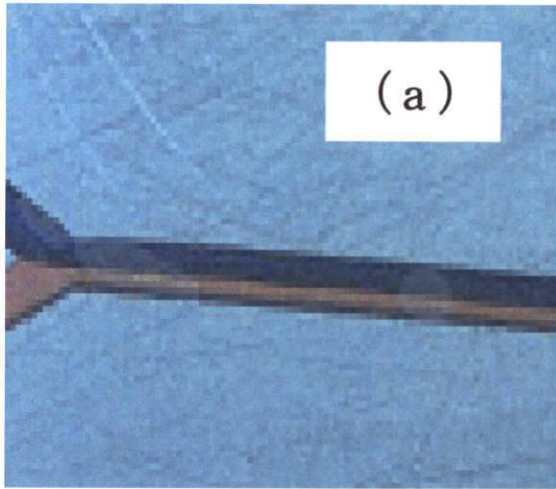


図2 マイクロ放電加工による、ステンレス製チップ内でのトルエン-水系の流動状態

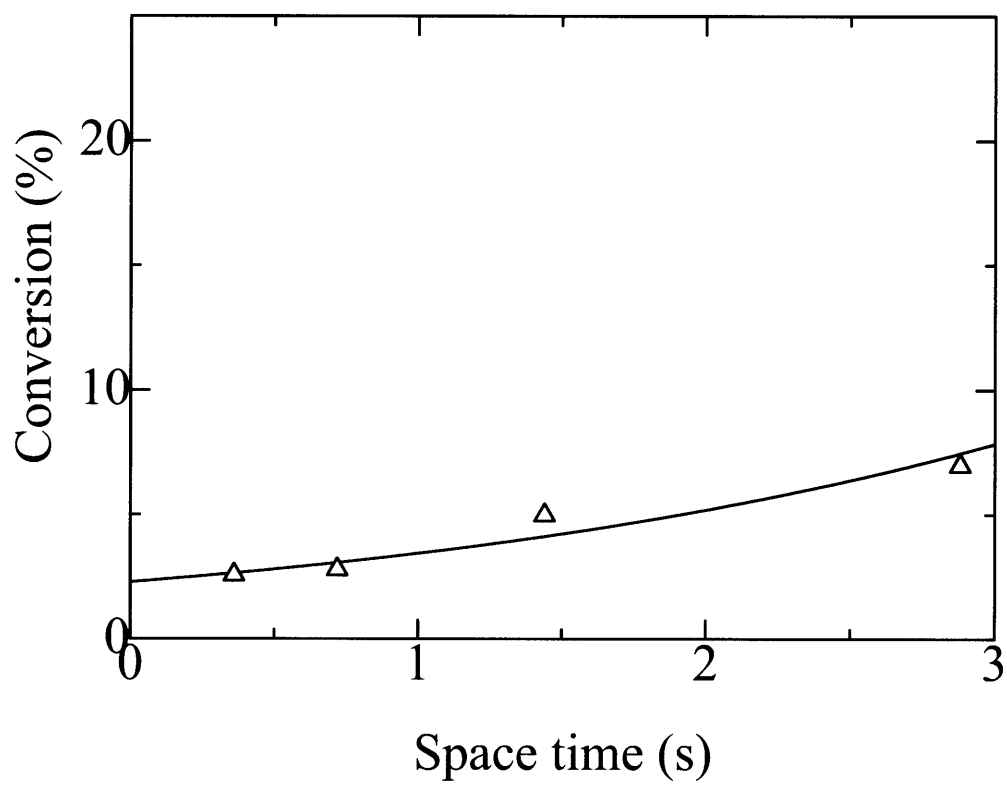


図3 NUSS01における空間時間と反応率の関係 (323K)

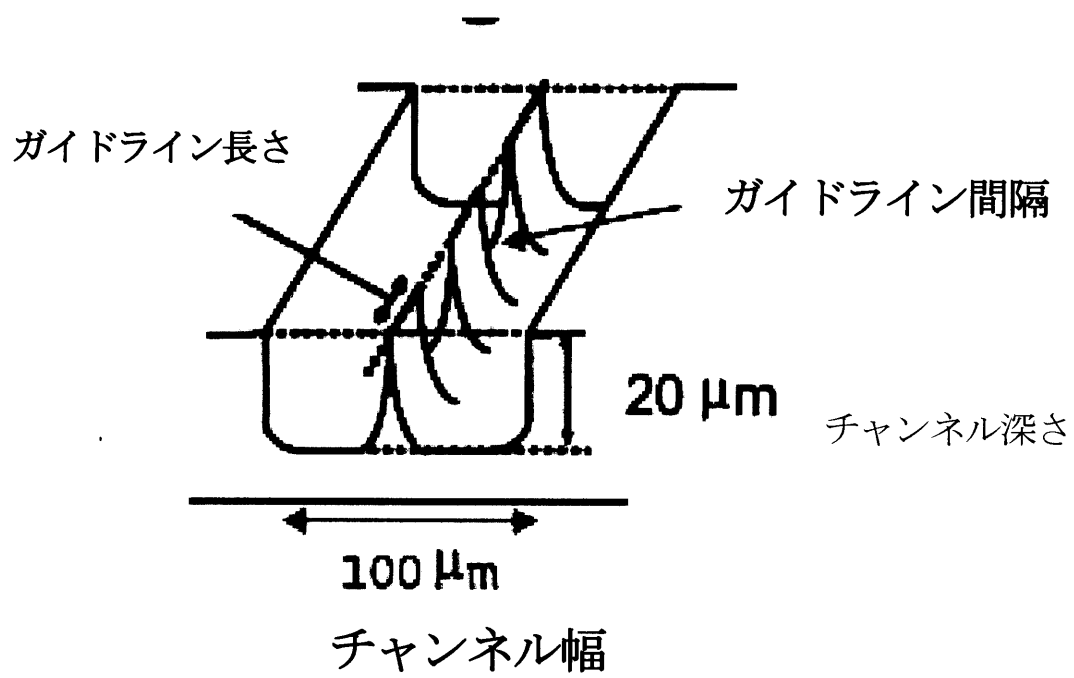


図4 ガイドライン概念図

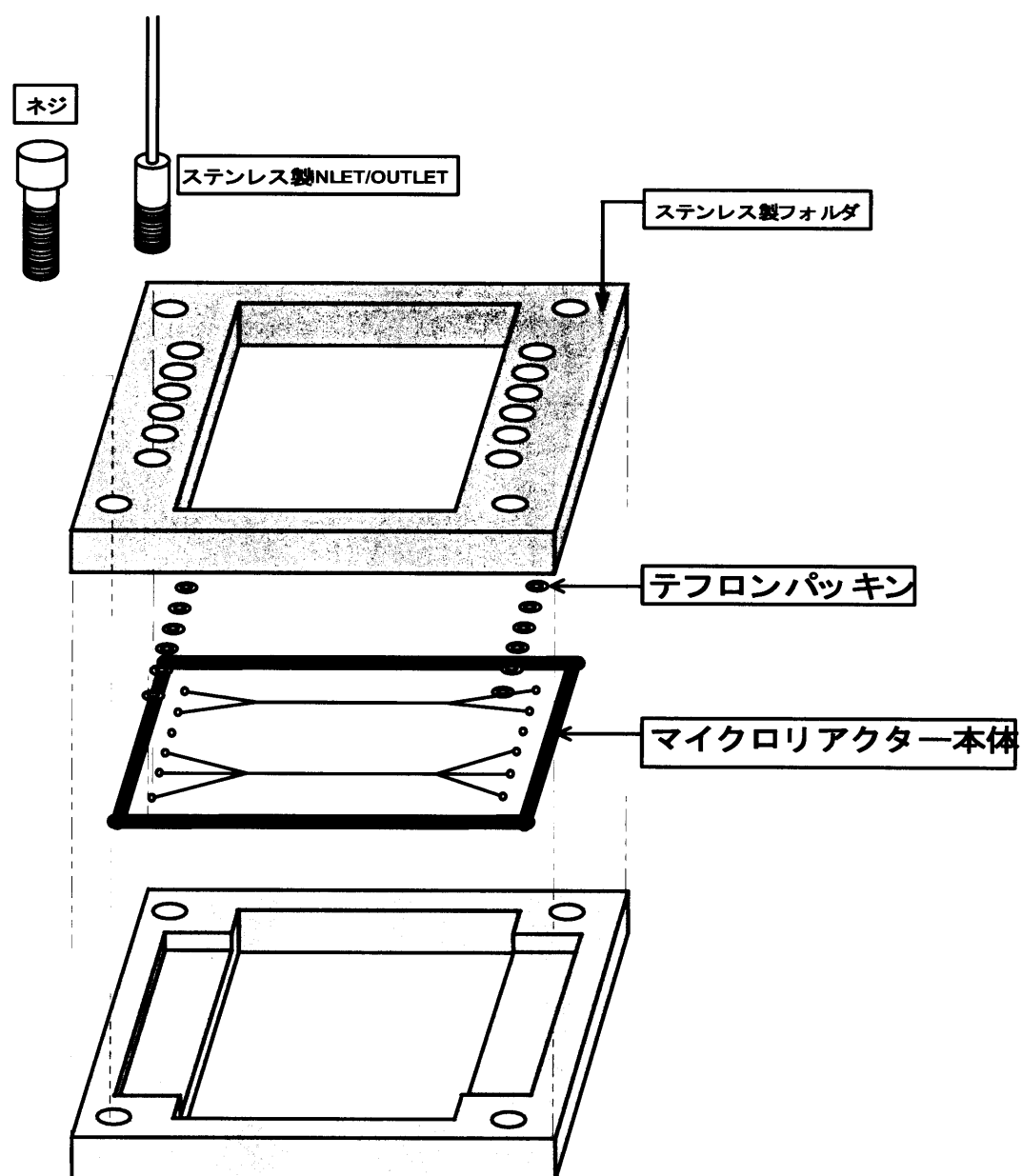


図5 ガラス製マイクロリアクター組み立て図。

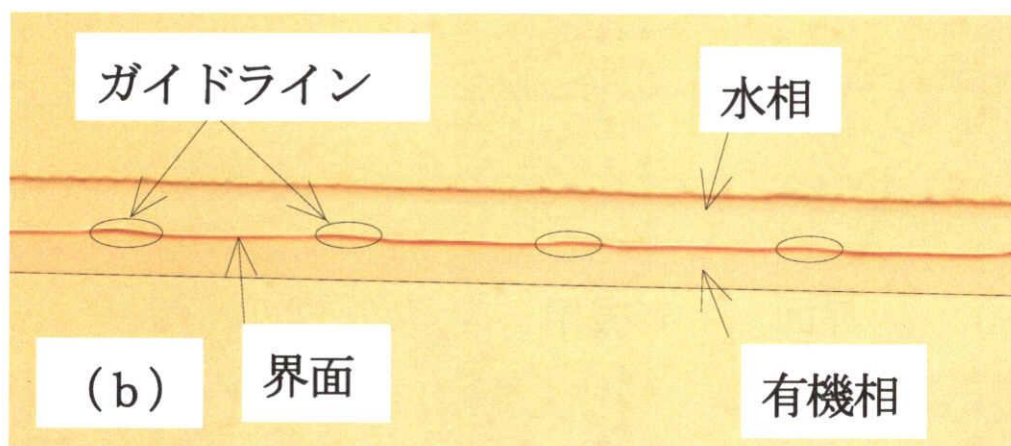
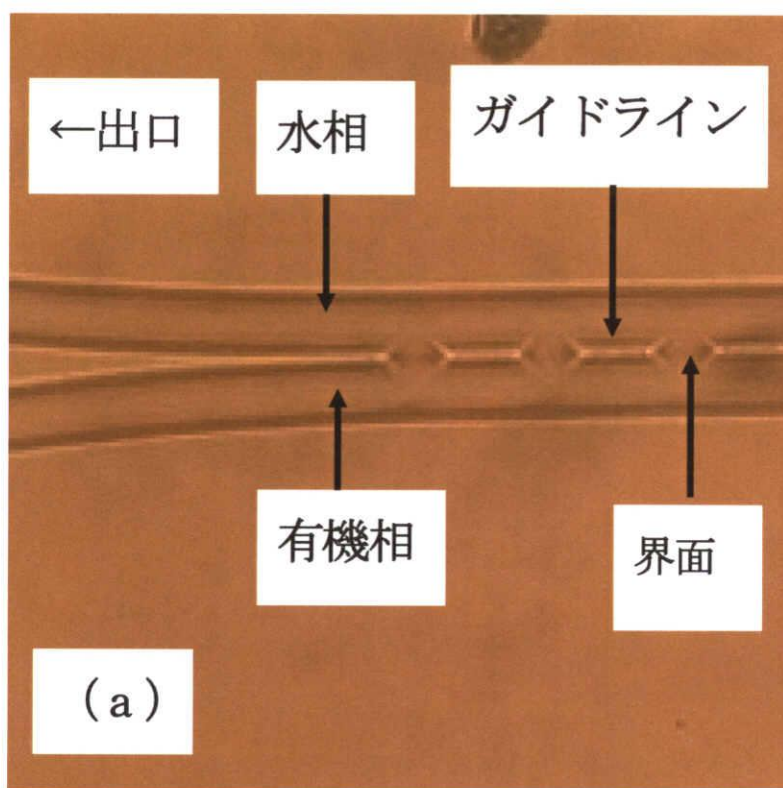


図6 ガイドライン付きマイクロチャンネル内で安定化したトルエン-水2相流
(a) 出口分岐点付近、(b) チャンネル中央部

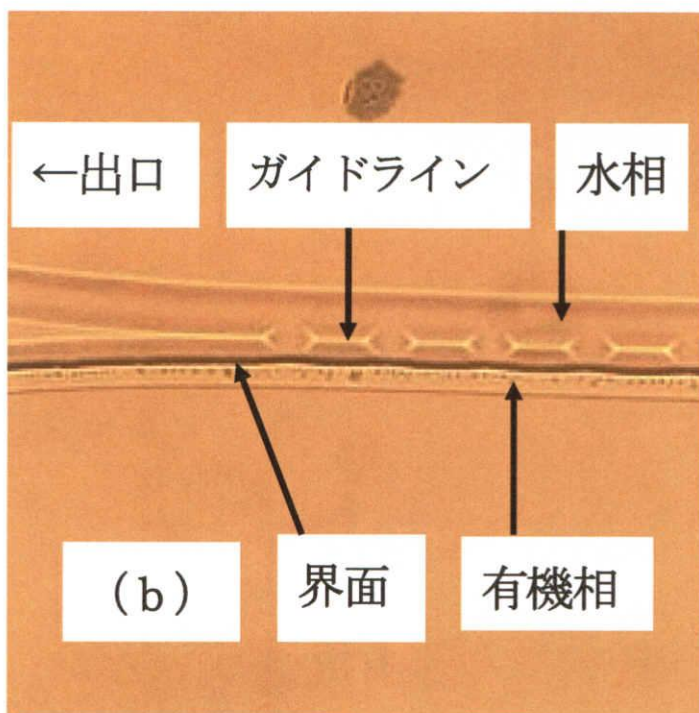
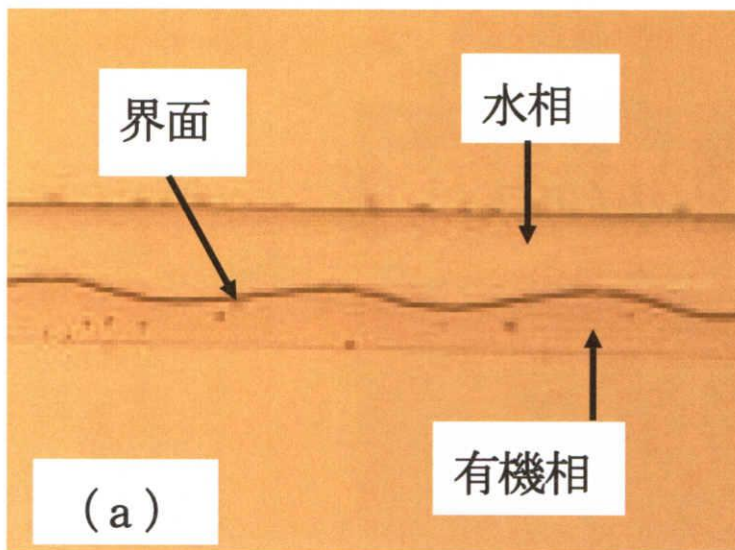


図7 ガイドライン付きマイクロチャンネル内でのトルエン-水2相流
 (a) 不安定な2相流 (b) 出口分岐部での界面の逸脱

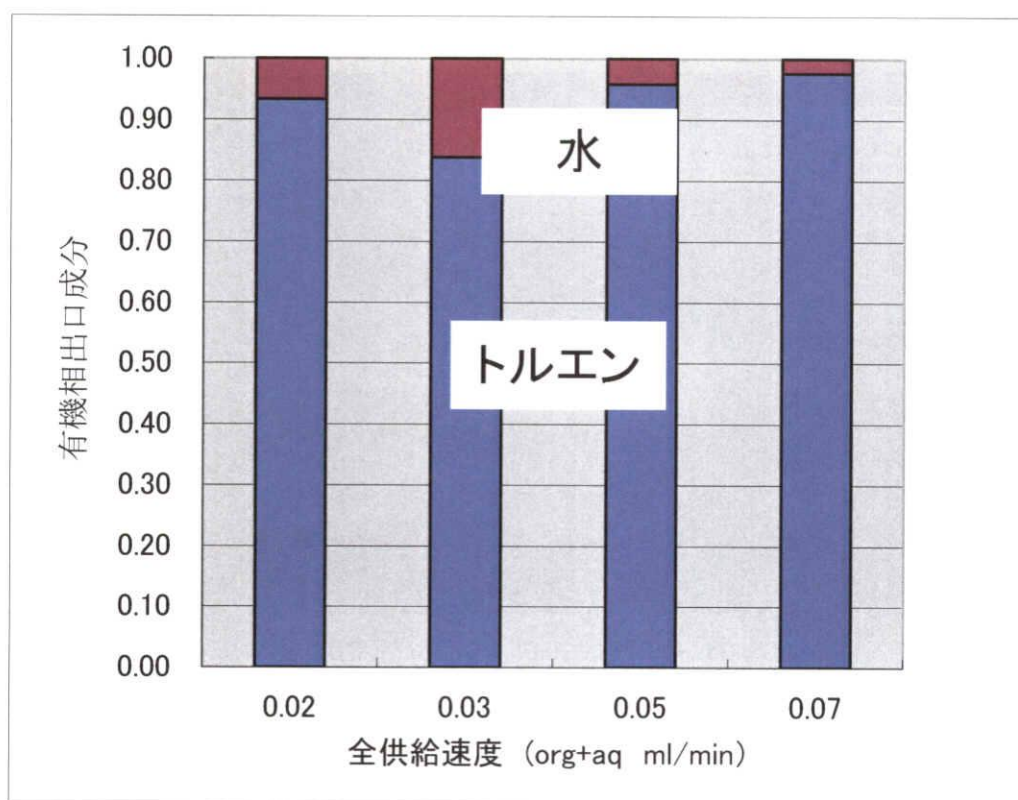


図 8 有機相出口における捕集液の組成

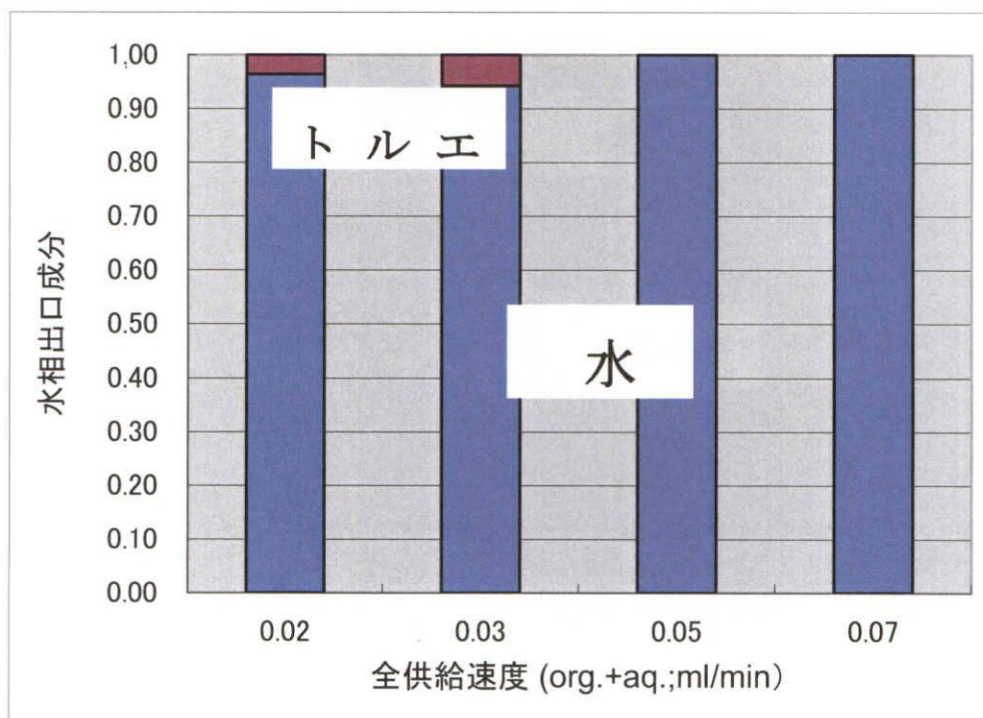


図 9 水相出口における捕集液の組成

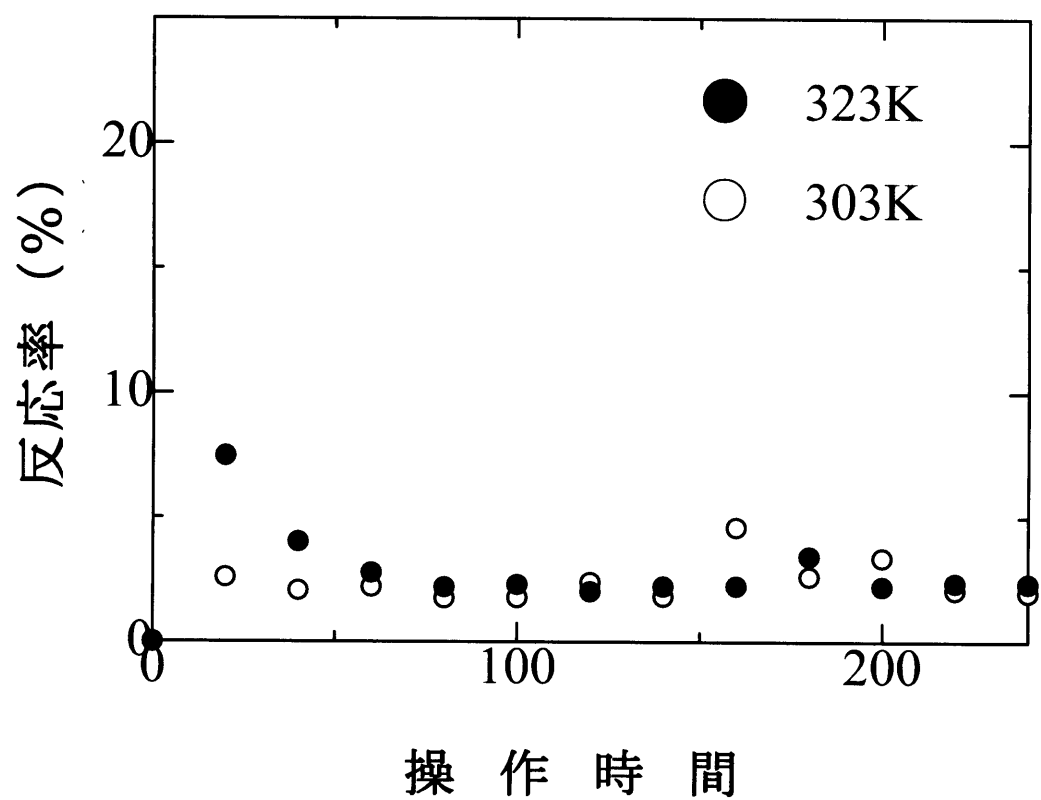


図 10 塩化ベンゾイル加水分解反応の経時変化 (T S R 13)

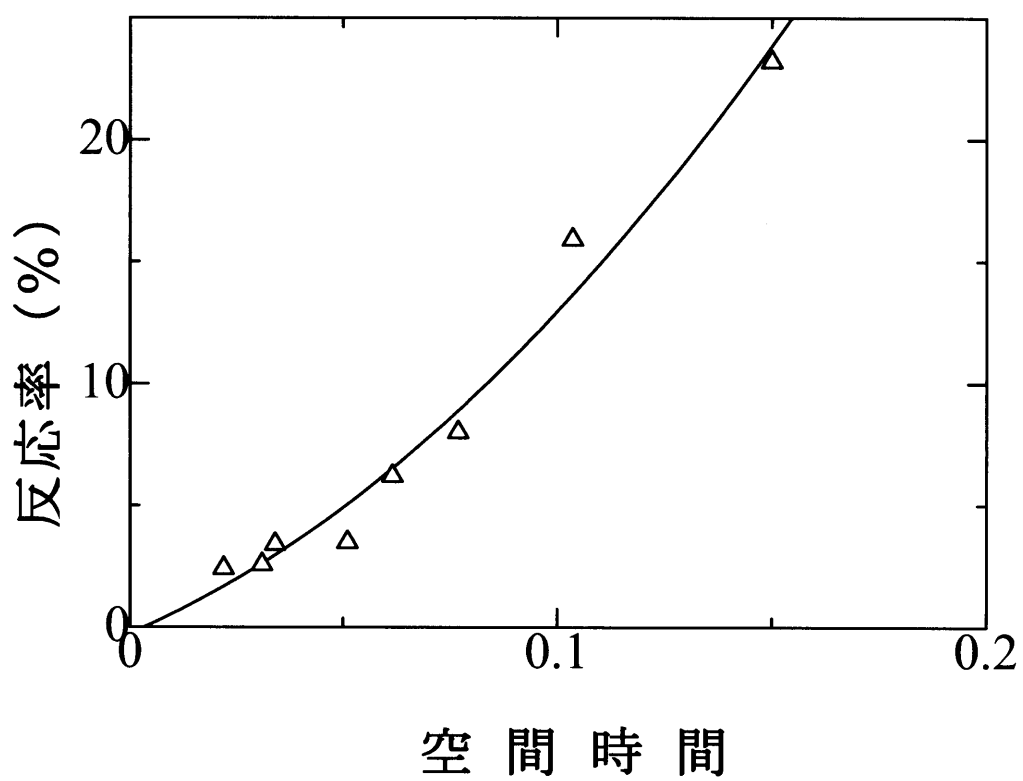


図 11 T S R 13 を用いた反応結果 (5 0 ℃)

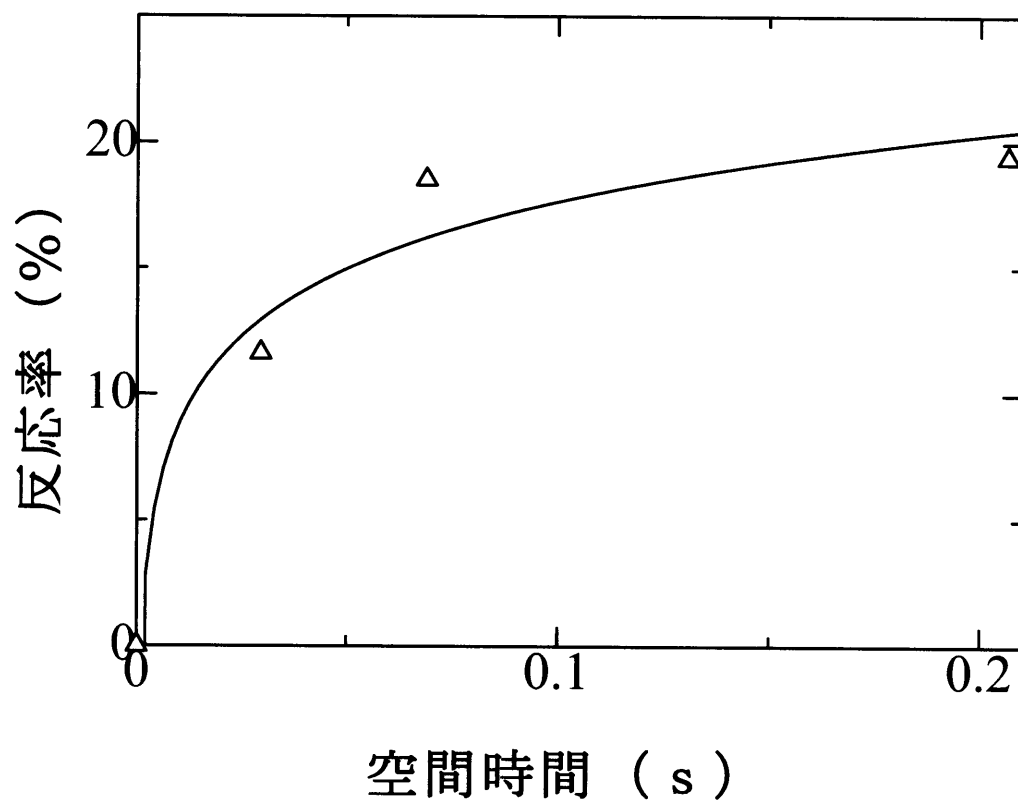


図 12 T S R 19 を用いた反応結果 (5 0 °C)

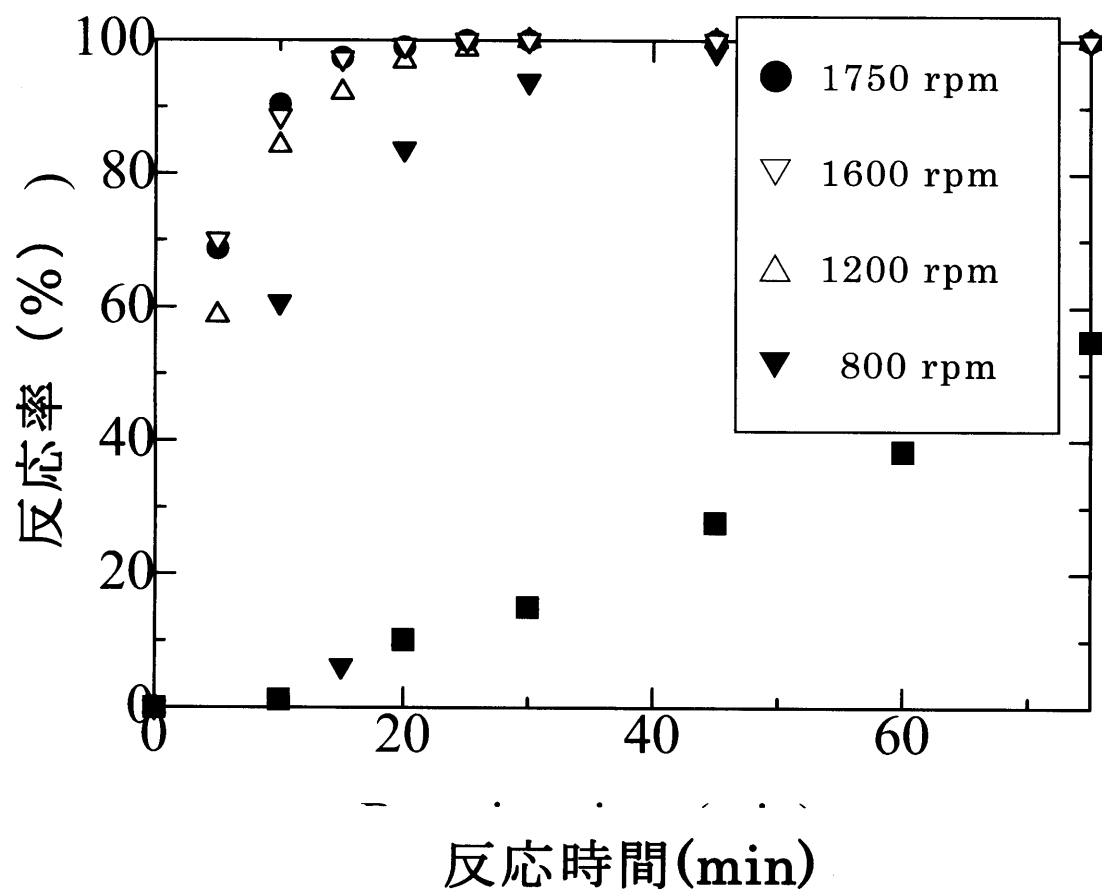


図 13 回分反応器での反応結果 (50℃)

表 1 検討したマイクロリアクターの主要なサイズ

チップ名	チャンネルサイズ			ガイドラインサイズ		入力	出力	その他
	長さ	幅	深さ	長さ	間隔			
	(mm)	(μ m)	(μ m)	(μ m)	(μ m)			
TSR35	30	91	18	60	90	2	2	パイレックス
TSR13	30	95.6	17.9	100	100	2	2	パイレックス
TSR19	30	95	18	50	50	2	2	パイレックス
NUSS01	100	200	200	ガイドラインなし		2	1	ステンレス

おわりに

本研究は、平成15年度から平成18年度の4年間にわたり、「科学研究費補助金基盤研究（B）」の補助を受けて実施された。将来の本格的なマイクロリアクターの展開に備え、マイクロ触媒反応器での使用を前提とした触媒設計について、気相反応用担持触媒の調製法と液相反応用均一系触媒のための基礎研究を行った。

反応器器壁の担体への化学的影響という、従来の触媒化学では想定されなかった新しい問題が提起された。また、そのための最適な触媒調製法についてもいくつかの可能性を提案できた。また、層流を積極的に応用する流路構造についての基礎的知見を得たことも、相関移動触媒を含む液相均一系触媒の今後の展開に向けて大きな進歩と考えている。

本研究の成果が、今後のマイクロ化学工学の体系化に寄与できれば望外の幸せである。本研究を遂行する機会を与えていただいた、科学研究費補助金基盤研究（B）の援助に感謝するとともに、研究の遂行に不可欠な尽力を賜った、名古屋大学技術職員 伊藤 始氏、修士課程に在籍した、清水洋臣、金本 新、渡邊裕紀、平野晃康の各位に謝意を表したい。